

過冷却を伴う融液凝固に関する研究

國 峰 寛 司

平成7年10月提出

博 士 論 文

過冷却を伴う融液凝固に関する研究

金沢大学大学院自然科学研究科

國 峰 寛 司

目 次	
第 1 章 緒 論	
1.1 まえがき	1-1
1.2 従来の研究	1-3
1.3 本研究の目的と概要	1-6
第 2 章 過冷却凝固における伝熱と組織形成	
2.1 緒言	2-1
2.2 過冷却凝固の速度論	2-2
2.2.1 核生成	2-2
2.2.2 結晶成長	2-3
2.2.3 伝熱過程	2-4
2.3 新素材製造と過冷却凝固	2-10
2.3.1 冷却速度による分類	2-10
2.3.2 過冷却によるミクロ性の発現	2-11
2.4 結言	2-16
第 3 章 過冷融液の一次元凝固	
3.1 緒言	3-1
3.2 実験装置と方法	3-2
3.2.1 実験装置概要	3-2
3.2.2 実験方法	3-2
3.3 結果と考察	3-8
3.3.1 凝固の様相と場の変化	3-8
(1)部分過冷	3-8
(2)片側冷却全域過冷	3-9
(3)両側冷却全域過冷	3-10
3.3.2 結晶の自由成長とミクロ形態	3-17
(1)結晶の成長速度	3-17
(2)結晶の数密度	3-20
3.4 凝固の過程	3-22
3.5 結言	3-26

第 4 章	過冷融液の二次元凝固		第 6 章	過冷却を伴う融液凝固の速度論	
4.1	緒言	4-1	6.1	緒言	6-1
4.2	実験装置と方法	4-2	6.2	非一様過冷却場での凝固	6-3
4.3	結果と考察	4-4	6.2.1	ミクロ性発現の機構	6-3
4.3.1	凝固の様相と場の変化	4-4	6.2.2	ミクロ・マクロ連結の問題点	6-6
(1)	部分過冷	4-4	6.3	断熱的な結晶成長と伝熱支配の凝固	6-8
(2)	全域過冷	4-4	6.3.1	モデル化と解析	6-8
(3)	内部核生成	4-5	(1)	物理モデルと座標系	6-8
4.3.2	結晶の自由成長とミクロ形態	4-9	(2)	基礎式と数値解法	6-9
(1)	結晶の成長速度	4-9	6.3.2	結果と考察	6-15
(2)	結晶の数密度	4-11	(1)	一次元凝固	6-15
4.4	凝固の過程	4-14	(2)	二次元凝固	6-16
4.5	結言	4-17	6.4	結晶成長と伝熱支配の凝固	6-26
第 5 章	過冷却を伴う合金融液の凝固		6.4.1	モデル化と解析	6-26
5.1	緒言	5-1	(1)	結晶の自由成長	6-26
5.2	実験装置と方法	5-2	(2)	緩和過程	6-32
5.2.1	マクロ観察	5-2	6.4.2	結果と考察	6-35
5.2.1	ミクロ観察	5-2	(1)	結晶の自由成長	6-35
5.3	結果と考察	5-4	(2)	緩和過程	6-35
5.3.1	結晶の自由成長	5-4	6.5	結言	6-42
5.3.2	ミクロ凝固	5-7	第 7 章	結 論	7-1
5.3.3	ミクロ性発現の機構	5-11	参考文献		
5.4	結言	5-13			

	記 号	
A_s	：物体表面積	[m ²]
Bi	：ビオ数	[-]
C	：濃度	[wt%]
c_p	：比熱	[J/kgK]
d	：結晶間隔の半分	[m]
D	：拡散係数	[m ² /s]
f	：固相率	[-]
	濡れ角による補正	[-]
Fo	：フーリエ数	[-]
g	：液相線の近似式	[K]
G	：温度勾配	[K/m]
G_c	：濃度勾配	[wt%/m]
ΔG_a	：原子の活性化エネルギー	[J]
h	：熱伝達率	[W/m ² K]
h_p	：プランク定数	[Js]
I	：核生成速度	[1/s]
k_0	：平衡分配係数	[-]
L	：代表長さ,セル幅	[m]
L_{ll}	：潜熱	[J/kg]
m	：液相線の勾配	[K/wt%]
n	：単位幅あたりの結晶数	[1/m]
N	：全原子数	[-]
q	：熱流束	[W/m ²]
r	：セル半径方向の座標	[m]
	結晶の半径方向の座標	[m]
R	：結晶先端の曲率半径	[m]
t	：時間	[s]
T	：温度	[K or °C]

T'	：平衡温度（液相線温度）	[K or °C]
T'_s	：平衡温度（固相線温度）	[K or °C]
ΔT	：過冷却度	[K]
ΔT_c	：組成的過冷	[K]
ΔT_R	：曲率による過冷	[K]
ΔT_T	：熱的過冷	[K]
v, V	：結晶の成長速度	[m/s]
x	：セル幅方向の座標	[m]
z	：結晶の成長方向の座標	[m]
ギリシャ文字		
α	：温度伝導率	[m ² /s]
δ	：凝固界面位置	[m]
Γ	：ギブス-トムソン係数	[Km]
η	：凝固(凍結)界面先端位置	[m]
κ	：ボルツマン定数	[J/K]
λ	：熱伝導率	[W/mK]
θ	：セル周方向の座標	[rad]
	濡れ角	[°]
ρ	：密度	[kg/m ³]
σ	：安定化定数	[-]
σ_{sl}	：表面エネルギー	[J/m ²]
添字		
0	：冷却壁面	
1	：1st stage	
2	：2nd stage	
3	：3rd stage	
c	：濃度場，臨界値	
e	：共晶，平衡値	
i	：初期値	

- l : 液相
- m : 固・液共存(mushy)相
- s : 固相
- r : r 方向の局所値
- x : x 方向の局所値
- z : z 方向の局所値
- $*$: 界面, 臨界値
- ∞ : 無限遠方値

第 1 章 緒 論

1.1 まえがき

液相から固相への相変態として定義される凝固は、運動論的には原子の配列化あるいは集合化による分子の回転運動の凍結である。即ち、凝固においては相の変態と、熱の出入りは表裏（主従）の関係にあり、どちらが主となり従となるかは工業操作の目的による。例えば、エネルギーに関わる潜熱蓄熱においては貯蔵を含む熱の出入りが、新材料の開発を始めとする材料製造においては固相の形成がそれぞれ主となり、従って、前者の場合には“相変化を伴う伝熱”としての、後者の場合には“相変態における伝熱”としての研究がそれぞれ進められることになる。

新しい機能や性質を備えた新素材が材料開発の主流となりつつあるが、それには形状や寸法の固定だけでなく、微視的レベルでの組織の制御などが前提となる。液体分子の運動を固定させる融液の凝固においては、本質的に凝固速度と関連する制御機構が内在しており、その意味では、材料開発における伝熱工学の役割は今後ますます重要となろう。これについては、文部省科学研究費重点領域研究「新素材の製造・加工に関わるミクロ伝熱工学の展開」において、アモルファス金属に代表される急速凝固や半導体育成に見られる緩速凝固など、ミクロ組織の発現が技術的に確立されている融液凝固を対象とし、旧来のマクロ伝熱工学からミクロ伝熱工学とも言うべき、伝熱工学の新たな体系化を目指している。

他方、従来からの材料製造に見られる中速凝固は、本来はバルクとしての形状の固定が主眼である。しかし、凝固の初期には小さな過冷却が壁面近傍の狭い領域に分布するため、このような熱力学的に不安定な状態からの特に複合成分融液の凝固は、表面性状を決定するものとして重要な意味を有する。また、このことは過冷却を試料幅全域に拡大することにより、異方性の強い繊維状の凝固組織を制御できる可能性を示唆する。

本研究は、以上のような中速凝固を対象に、熱力学的に不安定な過冷却場が凝固によって解消され安定系へと移行する過程、ならびにその複雑な過程の結果としてのミクロ組織の形成を速度論的に追究することを目的とするとともに、過冷却による組織制御の可能性を追求するものである。なお、ここで展開される融液凝固の速度論は、ミクロな組織とマクロな伝熱とを連成するものであり、これまでの“相変化を伴う伝

熱”から，“相変態”を記述する新しい伝熱工学への発展を目指すものである。また，熱力学的に不安定な領域にまで拡大した凝固伝熱の展開により，固・液共存 (mushy)域形成の起源など，金属凝固の分野において必ずしも明らかになっていない事項の究明も期待される。

1.2 従来の研究

金属工学の分野においては，過冷却を駆動力とした核生成と結晶成長の過程により凝固組織が形成されるという概念が1920年代には確立されている。このことが等軸晶や柱状晶の形成過程の定性的な説明に用いられて以来⁽¹⁻¹⁾⁽¹⁻²⁾，現象の基礎から応用に至るまで多くの報告がなされている。他方，凝固に関する伝熱工学的な取り扱いとは1860年代のNeumann⁽¹⁻³⁾に始まり，今日まで多くの研究が報告されているが，いずれも熱力学的に安定な平衡凝固を対象とし，温度変化と移動境界の問題としてマクロ的な取り扱いをしている。最近では，微視的レベルでの組織の制御を目論む新材料の開発とも絡んで，その取り扱いはいずれの分野においてもマクロからミクロへ，そして分子スケールへと進展する方向にある。ここでは，従来の研究を(1)核生成とデンドライト結晶成長，(2)デンドライトアーム間隔，(3)移動境界値問題に分類し，以下に概説する。

(1)核生成とデンドライト結晶成長

まず，蒸気からの液滴の核生成に対するVolmer-Weber理論⁽¹⁻⁴⁾がBeckerら⁽¹⁻⁵⁾により改良され，エンブリオが核になっても“ゆらぎ”によって元に戻ることをあることを考慮してZeldovich因子を用いた統計熱力学的古典論が形成された。古典論はTurnbullら⁽¹⁻⁶⁾により凝縮系にも適用され，現在では一般に凝固核生成の理論として用いられているが，この種の研究は急速凝固による微細組織などの新素材製造とも関連して，専ら，核生成時の最大過冷却度の議論⁽¹⁻⁷⁾⁽¹⁻⁸⁾，あるいは大きな過冷却度を得るための方法論⁽¹⁻⁹⁾⁽¹⁻¹⁰⁾が主体となっている。

次に，過冷却された融液から核生成した結晶の成長は，凝固組織やミクロ偏析などの欠陥と密接に関係するために，その成長機構に関して現在まで多くの実験的・理論的研究が行われている。平らな固・液界面がセル状から，さらにデンドライトへと発達する過程は，初期の組成的過冷却説を経て線形摂動理論⁽¹⁻¹¹⁾により，その遷移条件が明らかとなっているが，自由成長する場合も含めてその後のデンドライトの成長形態を，固・液界面近傍の温度場，濃度場，さらには界面の曲率の効果に基づいて解析的に求めることは困難であり，理論的な取り扱いにおいては多くの簡略化を余儀なくされている。自由成長に対する理論は，1940年代のIvantsov⁽¹⁻¹²⁾に始まり，種々の非線形理論が提示されている。Temkinら⁽¹⁻¹³⁾は，固・液界面における曲率の効果による過冷却

と結晶成長による動的な過冷却を導入しIvantsovの解を改良した．その後，Trivedi⁽¹⁻¹⁴⁾とHolzmann⁽¹⁻¹⁵⁾により同様の厳密解が求められ，一部実験結果との比較も行われている．Langerら⁽¹⁻¹⁶⁾は，結晶の側面と先端の枝分かれについての非線形性を考慮した解析から先端の曲率の決まり方を議論しており，その理論は小さな凝固速度の範囲で有効であることがHaungら⁽¹⁻¹⁷⁾の実験により検証されている．以上は，純金属を対象としたものであるが，合金などの複合成分系に対する理論はBollingら⁽¹⁻¹⁸⁾の研究により始まる．その後，Trivediら⁽¹⁻¹⁹⁾およびLiptonら⁽¹⁻²⁰⁾が凝固モデルを提示しており，それらは合金あるいは有機混合物系を対象とした実験と比較的よく一致している．他方，一方向成長に関しては，Burdenら⁽¹⁻²¹⁾による凝固速度，温度勾配，先端の過冷却度との関係の定式化に始まり，Kurzら⁽¹⁻²²⁾，Trivedi⁽¹⁻²³⁾，宮田ら⁽¹⁻²⁴⁾は，先端の安定化基準を用いた二元合金のデンドライト成長理論をそれぞれ導出している．

以上の理論は，ほぼ一定速度の定常状態で成長する単一のデンドライトを対象として，その先端曲率や先端近傍の温度・濃度場を予測するものであるが，いずれもデンドライトの形状を放物体などに仮定したものであり，多くの場合，固・液界面での熱収支は先端以外では満足されていない．

(2)デンドライトアーム間隔

Müller-Krumbhaarら⁽¹⁻²⁵⁾⁽¹⁻²⁶⁾は，一次アーム（結晶の主軸）側面での二次アーム（側枝）の生成はデンドライト先端近傍における固・液界面の不安定波動の成長により生ずるとし，二次アーム間隔と一次アーム先端の曲率半径との間に比例関係が成立することを示した．Haungら⁽¹⁻²⁷⁾の実験は上述の理論とよく一致し，二次アームの最初の発生位置は，固・液界面エネルギーに異方性のある場所から生じることを確認している．この最初の間隔とその後の粗大化により最終的な二次アーム間隔が決定されるが，凝固の過程としての粗大化に関する理論的な取り扱いは無に等しい．他方，一次アーム間隔は配列成長する結晶間の相互作用により決定されと考えられるが，解析において単体のデンドライトを対象としている現状では，理論的にその間隔を求めることは二次アームの場合と比較して困難である．そこで，一つのデンドライトがその影響を及ぼす範囲を求めることにより，一次アーム間隔を予測する方法が一般的に用いられている⁽¹⁻²⁸⁾⁽¹⁻²⁹⁾⁽¹⁻³⁰⁾．

しかしながら，これらの理論は成長速度が比較的遅い一方向成長を対象としたものであり，成長速度が速い場合や自由成長の場合には適用し難いと言える．

(3)移動境界値問題

凝固などの相変化を伴う熱伝導問題の解析に関して，従来より多くの研究が報告されている．厳密解はNeumann以降，Stefan⁽¹⁻³¹⁾やSchwarz⁽¹⁻³²⁾の解などわずかに過ぎないが，変数変換により熱伝導方程式を常微分化して近似解を求める相似法⁽¹⁻³³⁾，線形方程式の解をもとに非線形方程式の解を得る摂動法⁽¹⁻³⁴⁾，温度分布を適当な多項式で近似し系全体のエネルギーバランスから解を求める積分法⁽¹⁻³⁵⁾などの解析的近似解法も提案されている．これらの近似解法によって，厳密解が得られない複雑な問題も取り扱いが可能となったが，多くの場合その適用範囲は狭い．他方，差分法に代表される数値解析は第二次世界大戦後の電子計算機の急速な発達と相まって，1950年代から今日に至るまで多くの研究がある⁽¹⁻³⁶⁾．ここで，この種の問題においては固・液界面が時間とともに移動するため，種々の取り扱いが報告されている．Murrayら⁽¹⁻³⁷⁾の界面位置が連続的に移動する状態で解を求める二つの方法が代表例であり，等温線移動法⁽¹⁻³⁸⁾や座標変換法⁽¹⁻³⁹⁾なども提案されている．

次に，合金などの複合成分系においては固相と液相に固・液共存(mushy)相を加えた三領域での凝固となるため，mushy域における固相率の取り扱いが重要となる．Choら⁽¹⁻⁴⁰⁾は線形分布を仮定し，Tienら⁽¹⁻⁴¹⁾はPfannの式⁽¹⁻⁴²⁾を用いて温度の関数として，それぞれ二元合金に対する厳密解や近似解を求めている．林ら⁽¹⁻⁴³⁾はmushy域での完全混合を仮定することにより固相率を温度のみの関数として表し，凝固による発熱量も温度のみの関数として熱伝導方程式に組み込んだ取り扱いをしている．さらに，複合成分系においては液相における溶質の拡散なども重要な問題となる．Grangeら⁽¹⁻⁴⁴⁾や新宮ら⁽¹⁻⁴⁵⁾は固・液界面近傍の溶質の排出・拡散を考慮した解析を，Szekelyら⁽¹⁻⁴⁶⁾は液相における浮力の効果による対流を考慮した解析も行っている．

以上の研究は，いずれも熱力学的に安定な平衡凝固の過程を対象としたものであり，過冷却凝固を伴う熱伝導問題は純水の凍結に関する斎藤ら⁽¹⁻⁴⁷⁾の実験的・理論的研究があるに過ぎない．より一般性のある凝固伝熱を論ずるうえで，過冷却場での結晶成長などと平衡凝固を連成した取り扱いが必要と言える．

1.3 本研究の目的と概要

本研究は、従来からの材料製造に見られる中速凝固を対象に、熱力学的に不安定な過冷却場が凝固によって解消され安定系へと移行する過程、ならびにその複雑な過程の結果としてのマイクロ組織の形成を速度論的に追究し、さらに、過冷却と壁面冷却によるマイクロ組織とマクロ形状の同時固定の可能性を追求したものである。論文は7章で構成されており、以下にその概要を述べる。

第1章「緒論」では、従来の研究を概観し、本論文の目的と概要が述べられている。

第2章「過冷却凝固における伝熱と組織形成」では、過冷却を伴う凝固の速度論的な取り扱いの基礎として、核生成、結晶成長、およびマクロな伝熱過程について述べられており、それぞれに対する本論文での検討事項が示されている。次に、凝固による材料製造が冷却による凝固の速さにより三段階に分類され、それぞれの材料製造の特徴が材料内の伝熱との関連づけのもとで概観されている。さらに、過冷却状態により発現されるマイクロ性についての議論を行い、凝固によるマイクロとマクロの同時固定の可能性について述べられている。

第3章「過冷却融液の一次元凝固」では、過冷却を伴う凝固の挙動や機構についての基礎的な知見を得るために、複合成分融液が非一様に過冷却された状態からの一次元凝固が実験的に追究されている。まず、本研究で用いた実験装置の概要および凝固セルの詳細が示され、過冷却状態を得るための冷却方法や凝固の様相などの観察法が述べられている。次いで、実験結果についての考察が行われ、過冷却の範囲や分布の状態を変化させた場合の凝固の全容が、凝固の様相や場の経時変化として追究されている。さらに、結晶の自由成長のマイクロ挙動が、過冷却場や試料濃度などとの関連づけのもとで明らかにされている。以上を受けて、凝固の過程が融液の平衡分配係数の大きさにより三種類の場合に分類され、結晶の形態および場の温度と平衡温度の分布の変化として示されており、過冷却の全域への拡大による組織制御の可能性が示されている。

第4章「過冷却融液の二次元凝固」では、一次元問題から二次元問題へと発展させ、より一般性のある凝固伝熱を展開すべく、材料製造において最も基本的な形状の一つである円形のセルを用いた凝固実験が行われている。具体的には、セル内の溶液が壁面冷却され、過冷却された状態から開始される凝固の実験を行い、過冷却の範囲、核生成の位置、さらにはセルの幾何形状などの影響を含めた凝固の機構が追究されている。

第5章「過冷却を伴う合金融液の凝固」では、溶液に対する第3章および第4章の結果を踏まえて合金系を供試した凝固実験を行い、過冷却を伴う凝固に対してさらに一般性のあるマイクロ伝熱論が展開されている。まず、比較的マクロな観察により、凝固の過程や結晶の自由成長の挙動などが水溶液の場合との比較のもとで明らかにされ、次いで、マイクロな組織観察や成分分析により、マイクロな結晶形態の変化や組成の分布などが明らかにされ、その発現の機構が定性的に述べられている。

第6章「過冷却を伴う融液凝固の速度論」では、前章までの実験で得られた知見をもとに、従来の単なる移動境界問題としてではなく、凝固層の組成・構造にまで立ち入ったマイクロ伝熱論を展開することにより、過冷却を伴う凝固伝熱の新しい取り扱いが示されている。まず、非一様な過冷却場で発現されるマイクロ性が議論され、マイクロ・マクロ連結の問題点がサーベイされている。次いで、過冷却場での断熱的な結晶成長により過冷却場が解消され、その後の壁面冷却による温度降下に伴って凝固が進行する過程に対して伝熱モデルが提示され、得られた解析結果と実験との比較を行い、モデルの妥当性について述べられている。さらに、過冷却場において複数の結晶が成長する過程、ならびにその後の結晶の肥大化とともに結晶間に残存する過冷却場が解消される緩和の過程に対して凝固モデルが提示され、得られた解析結果と一部の実験との比較によりモデルの妥当性が述べられている。

第7章「結論」では、本論文の各章で得られた結論が総括して述べられている。

第2章 過冷却凝固における伝熱と組織形成

2.1 緒 言

凝固は固・液界面における原子・分子の移動の問題であると同時に、顕熱や潜熱の除去、即ち、熱移動の問題として捉えることができる。そして、複合成分系においてはさらに物質移動の問題が加わる。他方、自然界のみならず各種工業操作における凝固は、多かれ少なかれ熱力学的に不安定な過冷却(supercooling)の状態から開始されることになる。

過冷却を伴う融液の凝固は、過冷却を駆動力とした核生成(nucleation)と結晶成長(crystal growth)により開始され、前者においては融液とその中に存在する晶芽（エンブリオ: embryo）との間の原子・分子そのものの移動が、後者においては固・液界面でのミクロな熱・物質移動が現象を支配する。さらに、多くの場合には以上の過程だけでは凝固は完了せず、ここでは液相から固相、そして外界へのマクロな熱の移動が、完全凝固までの過程を支配する。

以上のような過冷却状態からの凝固は、工業的には急速凝固の操作(Rapid solidification processing : RSP)に代表され、微細組織やアモルファスなどの新素材の製造に積極的に利用されている⁽²⁻¹⁾。この場合の凝固は、急速冷却によって得られた過冷却場のもとでのマッシブな変態を特徴とする。他方、鋳造などの通常の凝固操作(Conventional solidification processing : CSP)においても過冷却は生ずるが、結晶成長の過程では完了せず、それに続く伝熱支配の凝固が方向性をもって進行することになる。通常の凝固操作は最終的なマクロ形状や寸法の固定を目的とするものであるが、表面凝固層においては、初期の過冷却場における凝固の結果としてのミクロな組織や組成の分布が形成されることになる。

本章では、まず、過冷却凝固における速度論的な取り扱いについて述べる。次に、凝固による材料製造に焦点を絞り、状態の変化などを冷却速度によって分類する。最後に、過冷却状態により発現されるミクロ性についての議論を行い、凝固によるミクロとマクロの同時固定の可能性について述べる。

2.2 過冷却を伴う凝固の速度論

2.2.1 核生成

凝固が開始されるためには核生成が不可欠であり、核生成のためには過冷却が必要である。核生成の機構には、均一核生成(homogeneous nucleation)と不均一核生成(heterogeneous-)の二種類があるが、一般的には異物質との接触による不均一核生成の方が生じやすい。核生成に関する研究は、今世紀初頭の電子材料の製造を目的とした研究に始まっている。しかしながら、例えば、中江^(2.2)の成書にも報告されているが、核生成開始の臨界過冷却の値など未だ一般性をもって議論されるまでには至っていないのが現状である。以下に、核生成について簡単に述べる。

まず、過冷却された液体中においては、その温度に対応した大きさのエンブリオが存在する。エンブリオを球形と仮定すると、それが安定な核(nucleus)となり得るための臨界半径 r^* は式(2-1)で与えられる。ここで、 σ_{sl} はエンブリオと液体間の単位面積当たりの界面エネルギーであり、 T_e , L_H , ΔT は、各々平衡凝固温度、潜熱、過冷却度を示す。図2.1は、同一原子数からなるエンブリオ曲率半径 r を示したものであり、(a)は円冠形状を仮定した不均一核を、(b)は接触角 $\theta = 180^\circ$ 、即ち、均一核の場合に相当する。図2.2は、核生成時の過冷却度 ΔT と核の曲率半径 r との関係を、接触角をパラメーターとして示したものであるが、不均一核生成の方が生じやすいことが容易に判る。

次に、臨界エンブリオに1個の原子が加わることにより、エンブリオは安定核となり得る。ここで、その過程を示す核生成速度 I は、小さなエンブリオが臨界の大きさとなる速度で決定され、式(2-3)で与えられる。ここで、 N は全原子数、 κ はボルツマン定数、 h_p はプランク定数、 ΔG_a は原子の活性化エネルギーである。また、 $f(\theta)$ は接触角による自由エネルギーの補正を示す。図2.3は式(2-3)の結果を定性的に示したものであるが、不均一核生成の場合には、均一化核生成に比較して自由エネルギーが小さいため、 I の急激な増大はなく、かつ ΔT が小さくてよいことが判る。しかしながら、実際にはエンブリオの形状や界面エネルギーの値などの決定は困難であり、核生成が生ずるための過冷却度の臨界値など定量的な評価は現状では不可能と言える。

過冷却を伴う凝固を取り扱う上で、以上のような臨界値は重要な意味をもつが、本論文は、壁面冷却により形成された過冷却の状態を経て進行する凝固の複雑な過程を

明らかにするとともに、凝固組織のミクロ性を組み込んだ速度論の展開を目的とするものである。従って、壁面での不均一核生成が生ずるための過冷却度の臨界値などは既知として、一般性をもった議論を展開する。

2.2.2 結晶成長

エンブリオが安定な核となると、与えられた場に応じてそれは成長を開始する。しかしながら、成長とともにその形状が維持されることは少なく、界面での不安定性や結晶そのものの異方性などにより形状が変化しながらの成長となる。金属などの凝固においては、しばしば樹枝（デンドライト:dendrite）状結晶の成長形態を採るが、以下に、デンドライト結晶成長について簡単に述べる。

デンドライト結晶成長は、界面前方の温度勾配が負である自由成長（過冷却凝固）と温度勾配が正である一方向成長に大別される。両者の物理系、操作条件、ならびに方程式系を、比較のもとで図2.4に示す。従来のデンドライト成長に対する理論的研究は、今世紀半ばのIvantsov^(2.3)に始まり、その後も多くの研究がなされている^(2.4)が、定常にそのもののまの形で成長する側枝（高次アーム）をもたない回転放物形の単一のデンドライト成長に限られている。このことは凝固が本質的には熱と物質移動の問題であり、さらには自由境界問題であるがために、問題の簡略化を余儀なくされたことに起因する。自由成長の場合は、一様場での定常成長を仮定しているため、半無限体の定常解として温度・濃度場が各々決定され、それらと結晶先端での局所平衡の条件式とにより、操作条件である過冷却度 ΔT と特性量である成長速度 V および先端の局率半径 R との関係式が得られる。しかしながら、これだけでは V と R が一意に定まらないために、 R を決定するための最大成長速度の仮定や先端形状の安定性の仮定などが必要となる。自由成長のモデルでは、凝固潜熱だけではなく放出された溶質の受け入れ、さらには結晶形状（先端曲率）の維持を含めて、過冷却場がどれだけの結晶成長（速度）を許容し得るか、といった観点に立っている。一方向成長の場合は、ほぼ同様の手法で操作条件である V および温度勾配 G と、特性量である R および濃度勾配 G_c との関係が得られるが、自由成長の場合と同様に R を決定するための仮定が必要となる。

以上のように、デンドライト結晶成長に対する理論は、定常状態で成長する主軸（一次アーム）に関して、比較的一般性をもった議論が展開されていると言える。し

かしながら、凝固組織のミクロ形態を議論する上で重要となる(1)一次アーム側面での高次アームの発生と成長などは一部の研究があるにすぎず、さらに、(2)非一様な過冷却場での複数の結晶成長を対象とした理論などはいまだ手つかずの状態にあると言える。また、結晶成長はあくまで凝固における一つの過程であり、(3)他の過程と連成したより一般性のある議論が必要と言えよう。本論文では自由成長が対象となり、(2)と(3)については6章において検討する。

2.2.3 伝熱過程

緒言でも述べたように、凝固の際には顕熱や潜熱の除去、即ち、マクロな伝熱過程も重要となる。ここでは二つの問題を取り上げ、以下に説明する。

(1)ニュートン冷却の問題

例えば、図2.5に示すように高温物体を空气中などに放置すると、徐々に冷却され温度降下して行く。この場合の保存則は、物体の温度降下による内部エネルギーの減少量が、表面から周囲へ放出して行く熱量に等しいということになる。ここで、物体の表面温度 T_s と中心温度 T_c との差が、周囲流体の温度 T_∞ と T_s との差に比較して十分小さい、即ち、物体の熱伝導率 λ が大きく代表寸法 L が小さい場合には、ビオ数 Bi が十分に小さく(<0.01)なり、いわゆるニュートン冷却の問題としての取り扱いが可能となる。

次節でも述べるが、凝固による材料製造において、目的とする材料の機能などによっては Bi 数の値が寸法そのものに制限を与えることになる。

(2)移動境界値問題

例えば、容器中に水を入れて一端から冷却すると、氷と水の境界が徐々に冷却端から内部にかけて移動して行く。このような問題を移動境界値問題と言い、その境界において、

- (i) 平衡温度に維持される。
- (ii) 潜熱の出入りがある。

なる条件が規定され、それらを境界条件とする相変化熱伝導問題として取り扱いが可能となる。この問題の解は、19世紀半ばNeumannが求めた単成分系の凝固に対する半無限解に始まる^(2.5)が、固・液界面での境界条件が非線形であるがために、現在では専ら数値解法に依るところが大きい。また、複合成分系においては、固相と液相に固・

液共存(mushy)域を加えた三領域での凝固となるため問題はさらに複雑となる。図2.6に、三領域凝固に対する物理系と方程式系を示すが、この場合は二つの境界が温度変化とともに移動する問題となる。詳細は省略するが、Neumann解の拡張^(2.6)や差分法などの数値計算^(2.7)により解を求めることができる。

なお、従来より取り扱われている相変化を伴う熱伝導問題は平衡凝固の過程であり、当然のことながら核生成などの過去の経緯は触れられていない。本論文では、結晶成長の過程を含めた速度論を展開する。

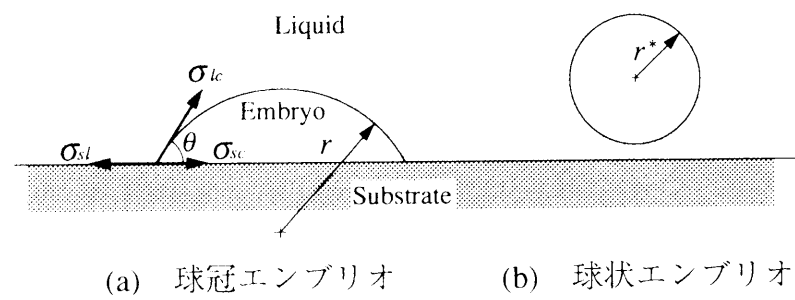


図2.1 エンブリオの曲率半径

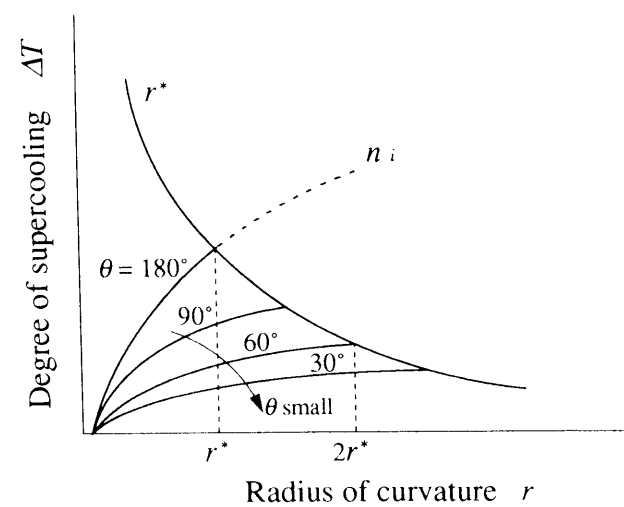


図2.2 核生成時の過冷却度と曲率半径

表2.1 臨界エンブリオの大きさと核生成速度

$$r^* = 2\sigma_{sl}T_e / L_H\Delta T \quad \dots\dots\dots (2-1)$$

$$I = \frac{N\kappa T}{h_p} \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{\kappa T}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{sl}^3T_e^2f(\theta)}{3L_H^2\kappa T(\Delta T)^2}\right) \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$$

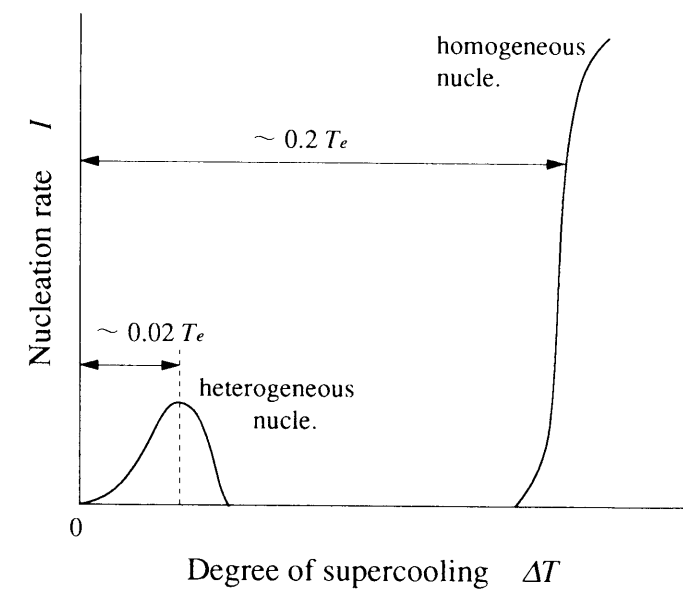


図2.3 核生成速度と過冷却度

2.3 新素材製造と過冷却凝固

2.3.1 冷却速度による分類

凝固による材料製造は、微視的には分子の配列をばらし、巨視的には流動性をもたせた単一あるいは複合組成の融液材料を、分子レベルからバルクの形状に至るまで構造的、ならびに組成的に固定化するものである。即ち、材料の製造においては固相の形成が主であり、熱の引き出し（冷却）が従となり、相変態の定性的な議論には後者の冷却速度ならびに材料内での伝熱との関連づけが不可欠となる。図2.7は、冷却による凝固の速さを、緩速、中速、急速の三段階に分類し、それぞれの材料製造の特徴を示したものである。以下に、それらの相変態と伝熱について概観⁽²⁻⁸⁾する。

(1)緩速凝固

単結晶の育成、共晶系複合合金などが代表的な例となる。いずれも融液からの引き上げや融解帯の移動をゆっくりと行い、その速度を制御することにより、一様な固相表面を長手方向へ形成して行く。この場合、生産性の向上は材料の大径化に求められることになるが、熱の移動が融液から固・液界面、凝固相、周囲へと辿り、しかもその物理系が時々刻々と変化する製造過程において、目的とするマイクロ性状と絡んで固・液界面を含む材料断面内の温度分布（時には組成の分布）を如何に一様に維持する（ $Bi=0.01$ ）かが最大の課題となる。

(2)急速凝固(RSP)

外部核生成の頻度を減らしたり、安定固相の成長速度を上回る冷却条件を得ることにより、融液を過冷却状態とすることができる。過冷却状態からの凝固は急速であり、放出される潜熱が過冷却場で完全に吸収される場合（自己冷却：self quenching）には、溶質の再分配のないマッシブな変態が可能となる。図2.8の状態図上に過冷却状態からの凝固を示す。 α 相での②が上述のマッシブ変態であり、過冷却が大きいほど結晶成長速度が大きいため、組織は微細になり組成は均質なものとなる。①では溶質の再分配が生ずる。③は急速凝固のもう一つの特徴である準安定相の出現を示しており、この典型的な例が、液体状態がそのまま凍結される④のアモルファス相の固体である。なお、以上のようなマッシブ変態を実現させる（ $Bi<<0.01$ ）ためには、素材の寸法は微小（ $\sim 20\mu m$ ）となる。

(3)中速凝固

鑄造や高分子の射出成形など、バルク形状の固定が主眼である通常の凝固においては、冷却速度の制御は前二者に比してそれほど厳密ではなく、放出潜熱は凝固層を介した壁面冷却により除去される。しかし、このような中速凝固においても初期に融液の過冷却は生じ得る。過冷却度は小さく、しかもそれは壁面近傍の小さな領域に過ぎない（図2.8の⑤）が、このような状況からの特に複合成分融液の凝固は非平衡と平衡凝固が継続し、複雑な凝固の過程が凝固層に取り込まれることになる。本論文は、この中速凝固を対象として速度論的な追究を行う。

2.3.2 過冷却によるマイクロ性の発現

凝固による材料製造は融液の固体化を主眼とするものであり、内部エネルギーが小さく安定度の高い固相にあっては、ミクロスケールでの様々な個性が発現し得る。新素材の製造は以上のような考え方に立って、ミクロスケールでの状態を固定することによりバルクとしての素材の性質や機能の発現を目論むが、この際、マイクロ性の取り込みは、過冷却状態からの非平衡凝固によるのが通例である。

図2.8に凝固によって固定されるミクロとマクロを模式的に示す。まず、(a)の緩速凝固は特別な場合であり、過冷却ではなく熱力学的な平衡を維持することにより、整然とした原子・分子の配列、即ち、秩序性の高い状態を固定する。次に、(c)の急速凝固では、大きな過冷却のもとでの非平衡凝固により乱雑な、時には原子・分子そのままの状態が固定される。

これに対して、(b)の中速凝固においては初期の非平衡凝固により表層部においてマイクロ性が発現される。複合成分系においては、一般に凝固によって潜熱と溶質が同時に排出・拡散するため、両者の輸送係数値の差異が非平衡凝固過程を支配し、ひいてはこれが表面凝固層のミクロ形態や組成の分布などを決定することになる。その後、壁面冷却による平衡凝固により最終的な形状や寸法の固定が実現されるが、このことは過冷却と壁面冷却を併用することにより、ミクロな組織とマクロ形状とを同時に固定できることを示唆するものであり、また、組織・組成の分布に傾斜性をもった複合合金の開発につながる可能性もあると言える。

本論文は、以上のような過冷却による組織制御の可能性の追求をも含めて、過冷却を

伴う凝固の究明と、それを記述するマイクロ・マクロ伝熱の展開を最終目的としたものである。

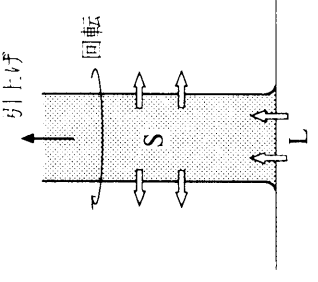
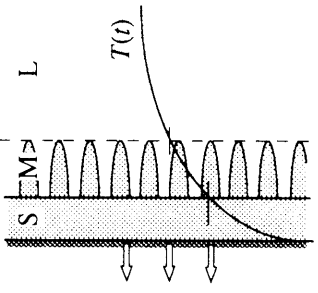
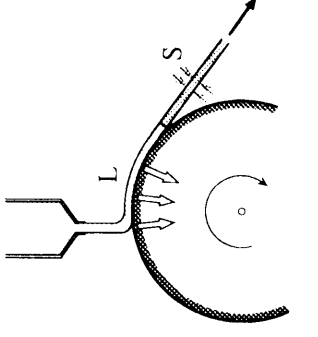
冷却速度	緩 速	中 速	急速($10^2 \sim 10^8$ K/s)
材 料	半導体(Si,GaAs,InP,…)、 …方向共晶系複合金	従来型の材料	新素材(超微粒子、 リボン、紡糸)
製 造 法	Cz法, LEC法 フーテンク・ゾーン法…	鋳造, インジェクション	Atomization, Melt spinning法
潜熱除去	液相→凝固相→周囲	凝固相→壁面→周囲	自己冷却, recalescence temp. $\Delta T' = L_H / c_p < \Delta T$
熱力学的安定性	ときには 平衡(組成的過冷)	平衡(…部過冷)	非平衡, 過冷: 動的, 大
物 理 系 (寸法, Bi 数)	Cz法 	鋳造 	Melt spinning法 
	(6~10 inch, Bi =0.01)	(大, Bi >0.1)	(10~20μm, Bi <0.01)
状態の固定	整然とした原子配列 (表面形成)	形状・寸法	乱雑: 微細, 非晶質 (マッシュアップ変態)

図2.7 冷却速度と材料製造

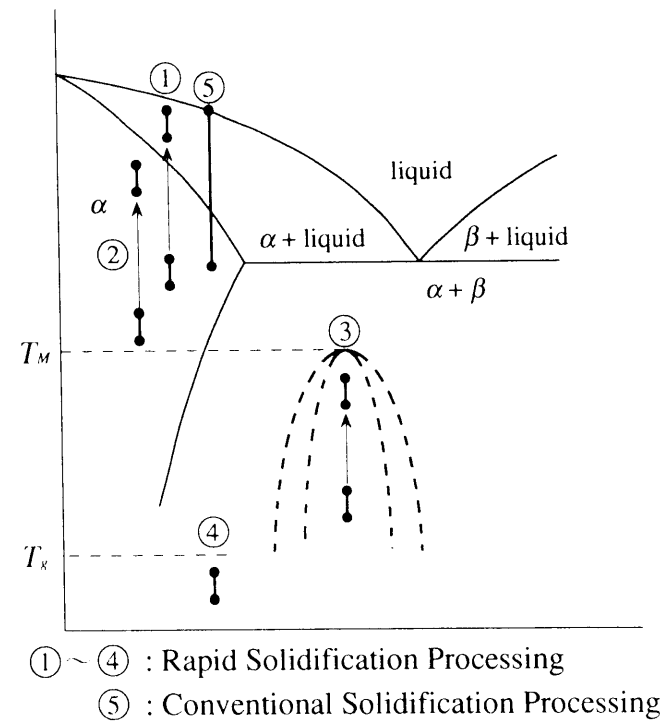


図2.8 過冷却凝固における状態変化

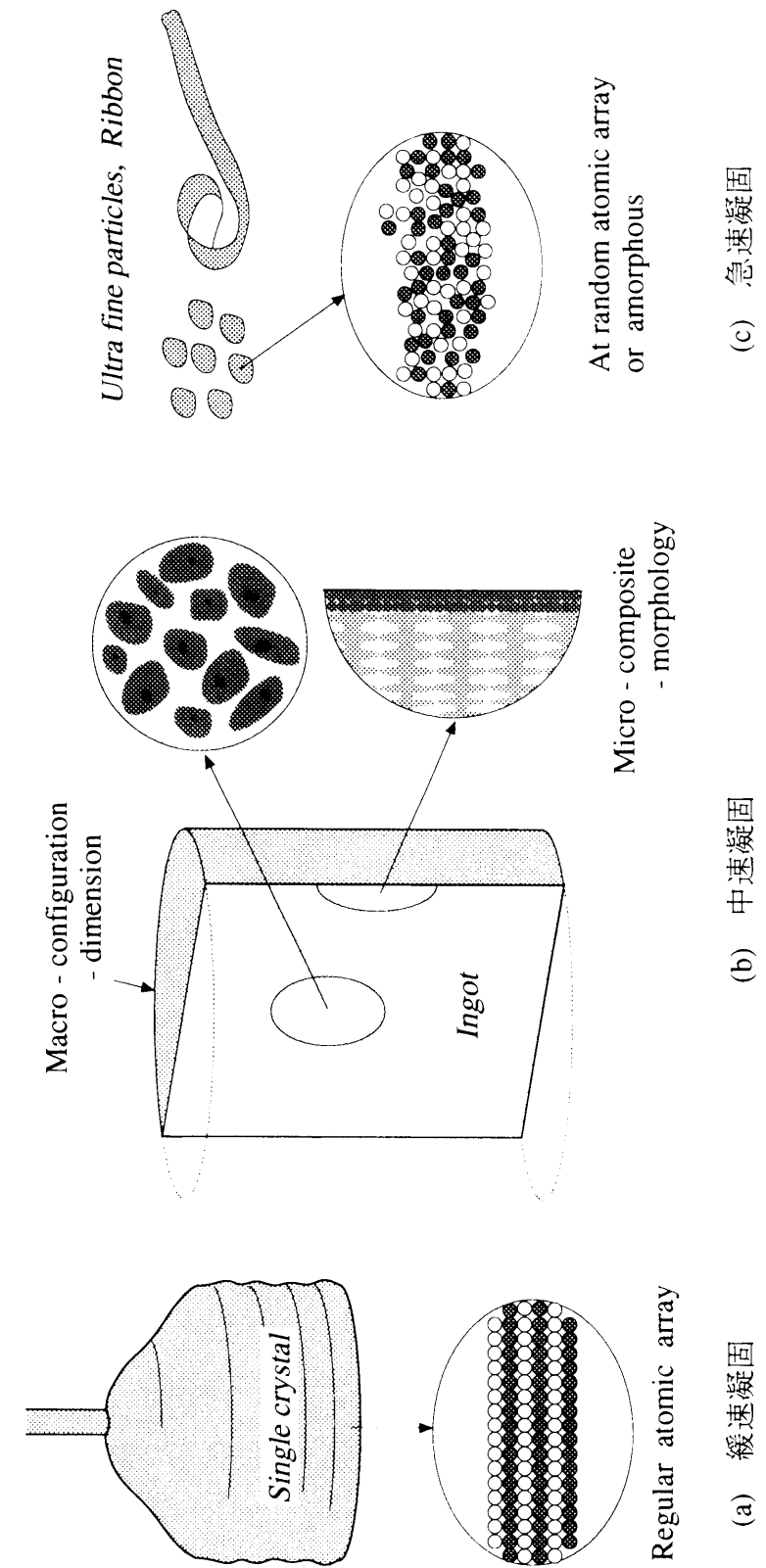


図2.9 凝固におけるミクロとマクロ

2.4 結 言

過冷却凝固における速度論的な取り扱いの基礎として，核生成，結晶成長，および伝熱過程について述べられた．次に，凝固による材料製造に焦点を絞り，状態の変化などが冷却速度によって分類され，過冷却状態により発現されるミクロ性についての議論を行い，凝固によるミクロとマクロの同時固定の可能性が示された．

第 3 章 過冷却液の一次元凝固

3.1 緒 言

急速凝固は過冷却状態からの非平衡凝固により、微細組織やアモルファスなどの発現を目論んだものである。伝熱的には、大きくかつ一様な過冷却度を得るための冷却の速度や方法が課題であり、それに続く凝固の過程では大過冷却度のもとでの素材の凝固は断熱的な自己冷却となるため、現段階では伝熱過程の入り込む余地はない。他方、冷却速度が中程度で試料寸法が比較的大きい場合には、小さな過冷却が冷却壁面近傍から平衡温度にある物体内部まで非一様に分布するため、凝固は核生成・結晶成長の過程では完了せず、伝熱支配の平衡凝固が継続する。従来は平衡凝固のみを伝熱研究の対象としてきたが、過冷却場での凝固は実際的には不可避であり、過冷却場での凝固の履歴が将来の凝固層の骨格となるばかりか、固相のマイクロ性状をも決定することになる。過冷却場での凝固が新しい伝熱問題としてこれから展開されることになろう⁽³⁻¹⁾。

本章は、これからの一連の研究の基礎とすべく、複合成分融液が非一様に過冷却された状態からの一次元凝固のシミュレーション実験を行い、凝固過程の詳細な観察と試料内部の温度分布の測定により、凝固の各素過程の全容を明らかにするとともに、自由デンドライトの成長のマイクロ挙動を、過冷却場や試料濃度などに関連づけて明らかにすることを目的とする。

3.2 実験装置と方法

凝固過程の全容，ならびに凝固組織のミクロ観察を目的とし，複合成分系の融液として塩化ナトリウム水溶液とサクシノニトリルーアセトン融液を供試した．両者は凝固による溶質の排出が大きく（分配係数が，各々 $k_0=0, 0.103$ ），凝固に及ぼす組成変化の影響が大きいという難点はあるが，界面形態を含む凝固組織の光学的観察に有利である．ただし，複雑にして変化の速い凝固の過程を正確な測定と観察により追跡することが不可欠となる．装置の製作ならびに実験は以上のことを意図して行われた．

3.2.1 実験装置概要

実験装置の概要を図3.1に，その全景を図3.2に示す．装置は凝固セル，試料冷却系，および観察・測定系から構成されている（本装置は，本章をはじめ第4章でも共通であり，冷却系の一部と一体となった凝固セルがアッセンブリーとして交換され使用される）．供試融液は顕微鏡のステージに装着された凝固セルに充填され，凝固の開始とともに，その様相などが観察・記録される．なお，実験雰囲気を一一定に保つために，装置全体を恒温室内に設置した．

主要部である凝固セルの概要を図3.3に示す．凝固セルは，顕微鏡観察のために内寸法が幅20×厚さ1×長さ10(20)mmの亚克力樹脂あるいはガラス製とし，電子冷却素子に組み込まれた銅板が装着され，その端面を冷却面とした構造となっている．不均一核生成の抑制と腐食の防止のために鏡面加工とニッケルメッキを冷却面に施した．また，試料内温度分布測定のために，直径0.1mmの銅ーコンスタンタン熱電対を冷却面より長手方向に1mm間隔で11点，あるいは0.3mm間隔で11点，さらに2mm間隔で9点設置した．

3.2.2 実験方法

実験には初期濃度が1，2，5wt%の塩化ナトリウム水溶液，ならびに10wt%のサクシノニトリルーアセトン融液を供試した．両者の平衡状態図と主な物性値を，図3.4と表3.1，および図3.5と表3.2⁽³⁾に示す．初期温度一定の状態から，片側あるいは両側からの一次元冷却により比較的広範囲の過冷却状態を実現し，凝固実験が開始された．以下に，実験方法の詳細について述べる．

試料の冷却

電子冷却素子への供給電流と放熱側のブライン温度とにより壁面冷却速度を設定した．ここでの凝固実験は，(1)片側からの冷却で，セル内の壁近傍の一部が過冷却された状態（部分過冷），(2)片側からの冷却で，セル内の全域が過冷却された状態（片側冷却全域過冷），(3)両側からの冷却で，セル内全域が過冷却された状態（両側冷却全域過冷）から，いずれも壁面での不均一核生成により開始された．

温度分布の測定

試料内温度分布の測定は，凝固セルに設置された熱電対を用い，打点式平衡記録計に記録され，特に，比較的現象の速い凝固の初期過程にはペンレコーダーも併用された．

凝固の様相などの観察・記録

凝固の様相や結晶界面の形態および成長の観察は，実体顕微鏡に装着されたCCDカラービデオカメラとモニタを用いて行い，併せてVTRへの記録も行った．また，凝固界面先端位置や結晶数密度の変化などの測定は，VTRを低速再生し行った．

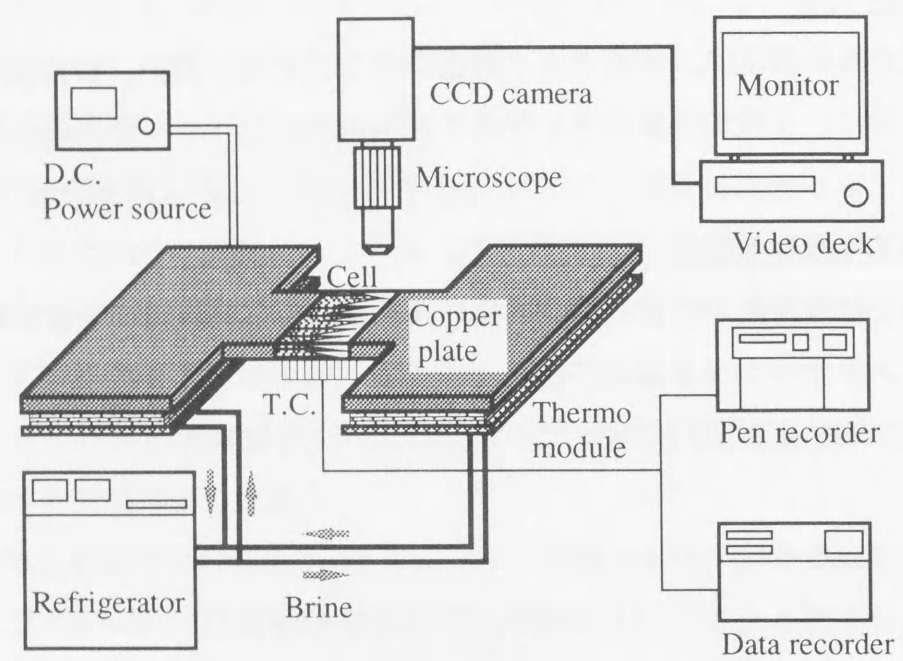


図3.1 実験装置概要

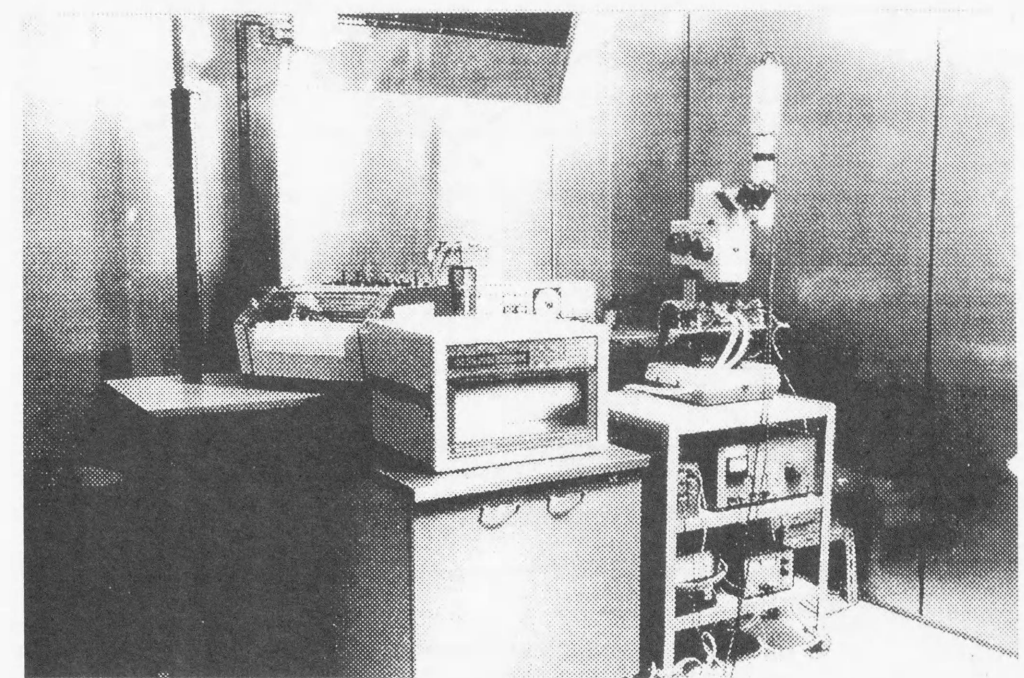
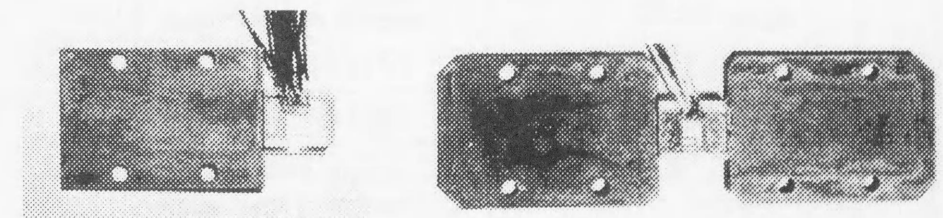


図3.2 実験装置全景



(a) 片側冷却用

(b) 両側冷却用

図3.3 凝固セル

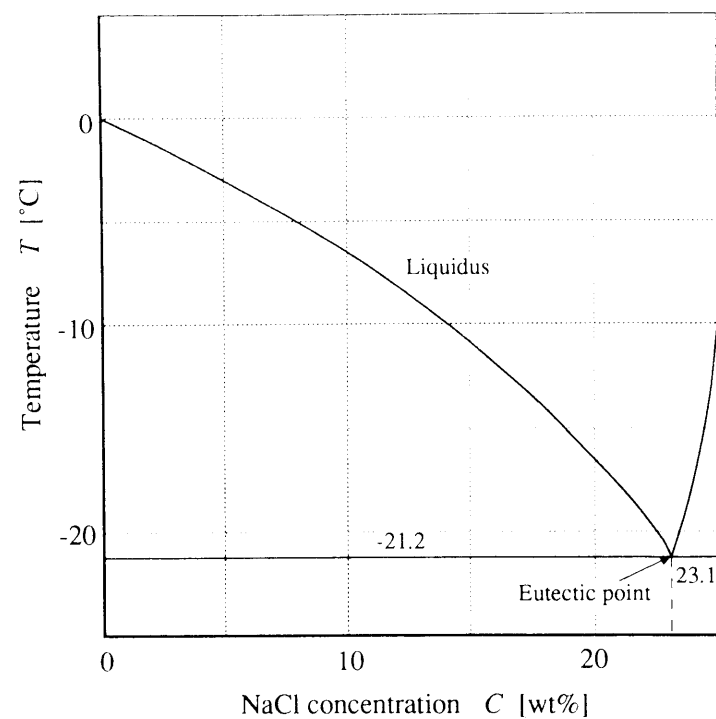


図3.4 塩化ナトリウム水溶液の平衡状態図

表3.1 塩化ナトリウム水溶液の主要物性値

C_i [wt%]	1	2	5
$T'(C_i)$ [°C]	-0.593	-1.186	-3.046
$T'(C_e)$ [°C]	-21.2		
λ [W/mK]	2.2		
Solid	function of temperature		
Mushy	0.554		
Liquid			
C_p [J/kgK]	2040		
Solid	function of temperature		
Mushy	4220		
Liquid			
ρ [kg/m³]	920		
Solid	function of temperature		
Mushy			
Liquid	1005.3	1012.5	1034.0
D [m²/s]	0.7×10^{-9}		
L_H [kJ/kg]	334.88		

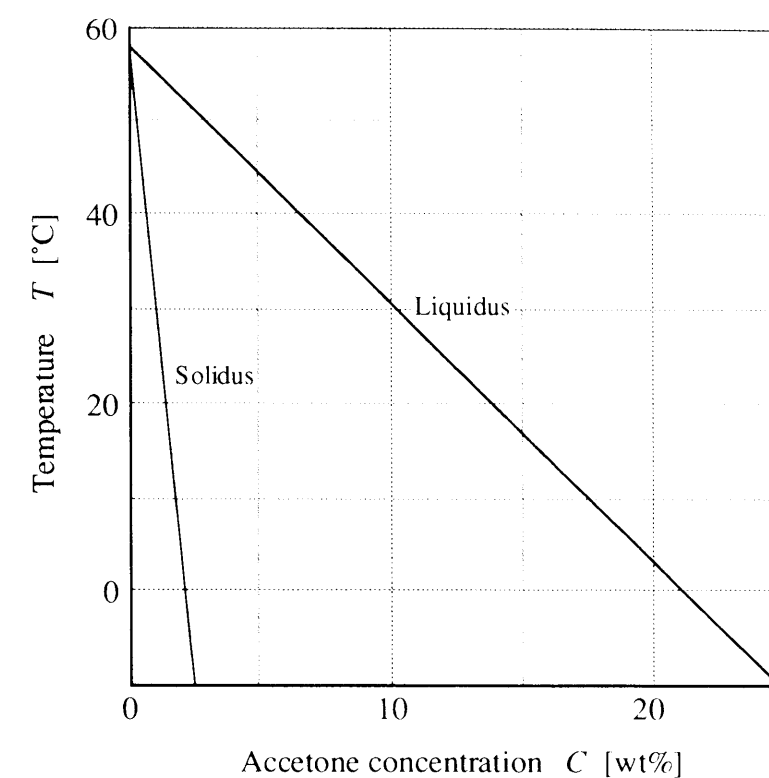


図3.5 サクシノニトリル・アセトン融液の平衡状態図

表3.2 サクシノニトリル・アセトン融液の主要物性値

$T'(0)$ [°C]	58.09
C_p [J/kgK]	1937.5
L_H [kJ/kg]	42.26
α [m²/s]	1.14×10^{-7}
Γ [Km]	6.62×10^{-8}
D [m²/s]	1.27×10^{-9}
m [K/wt%]	-2.16
k_0 [wt%/wt%]	0.103

3.3 結果と考察

3.3.1 凝固の様相と場の変化

セル内の溶液が片側あるいは両側から壁面冷却され、壁面近傍の一部あるいは全域が過冷却された状態から開始される凝固の実験を行い、過冷却の範囲などの影響を含めて凝固の機構を追究した。以下に、主たる結果について述べる。

(1)部分過冷

図3.6に、初期濃度 $C_i=2\text{wt}\%$ に対する温度分布と凍結界面位置の経時変化の一例を示す。冷却に伴い壁面から初期濃度に対する平衡温度（液相線温度 $T'(C_i)=-1.186^\circ\text{C}$ ）の範囲で過冷却が生じ、その領域は徐々に拡大する。壁面温度が約 -10°C となった時点で、突然に無数の氷結晶が冷却面上に出現し、瞬時に過冷却全体に広がる(η_1)。図3.6(b)の点aからbの変化が氷結晶の成長を、図3.6(a)では $x=0,1,2\text{mm}$ の測定点が潜熱放出による場の温度上昇を捉えており、点a'～b'はこの温度分布より外挿して求めた結晶先端の温度変化である。その後、氷結晶は根元から先端部にかけて肥大化(η_2)し（aからcを結ぶ破線）、点cを越えると先端部は液相線温度を維持しながら再び前進を開始する。やがて、壁面温度が共晶温度（ $T'(C_e)=-21.2^\circ\text{C}$ ）以下となった時点で完全固相域(η_3)が現れ、以後は固・液共存(mushy)域、液相域とともに三領域での凍結が進行する。なお、bからcの変化として現われた結晶先端位置の後退は、場の回復温度が 0°C を上回ったために先端部が融解したものである。

初期濃度 $C_i=5\text{wt}\%$ に対する結果の一例を、図3.6と同様の形態で図3.7に示す。この場合、同図(a)のように壁面から約 2.4mm の領域に平衡温度 $[T'(C_i)=-3.086^\circ\text{C}]$ を下回る過冷却が生じており、この熱力学的に不安定な状態は、壁面温度が $T=-9^\circ\text{C}$ となった時点($t=\text{約}1.3\text{min}$)での冷却面での無数の氷結晶の出現により崩壊する。同図(b)の η_1 は、過冷却域での氷結晶の瞬時の成長を示し、それに伴う温度場の再熱が同図(a)において顕著に現れている($x=0, 0.9, 1.8\text{mm}$)。その後は、固相、mushy相、液相の三領域での凝固が進行する。なお、自由成長した氷結晶の組織・形態は、完全凝固時まで凝固層の骨格として壁面近傍の領域に残存する。

以上、凝固の過程が三つのstageよりなることを述べたが、以下に、より詳細な現象について観察を加えることにより、凝固の機構を明らかにする。

図3.8に、初期濃度 $C_i=2\text{wt}\%$ に対する壁面で発生成長する結晶の観察結果と、過冷却された温度場の変化を示す。氷晶の発生による過冷却場の崩壊を $t=0\text{s}$ とすると、この場合には約 $t=0.8\text{s}$ の短時間で約 3mm の氷晶が出現している。殆ど瞬時と見なせるこの凝固過程は、同図(b)で現われる過冷却域ならびに温度場の回復ともよく符合しており、壁面での不均一核生成とそれに続く氷結晶の発生として特徴づけることができる(1st stage)。次いで、凝固域先端は停滞したまま（時には融解により後退）、氷結晶は根元から肥大化し、mushy域が先端部まで稠密化すると、 $t=\text{約}13\text{s}$ で再び凝固域先端が前進し始める(2nd stage)。それ以降は、十分に発達したmushy域を伴う凝固が熱力学的平衡を維持しながら進展するが、 $t=56\text{s}$ の写真より結晶成長の経緯により二種類のmushy域の存在が確認される(3rd stage)。

(2)片側冷却全域過冷

図3.9は、片側からの冷却により長手方向 10mm の全域が過冷却された状態からの(a)凝固の様相、(b)温度、および(c)凝固界面先端位置の経時変化を示したものであり、初期濃度を $C_i=2\text{wt}\%$ とした結果である。同図(a)において、まず、過冷却度が最大となる壁面での氷核の生成により過冷却場の崩壊が始まり($t=0\text{s}$)、次いで対向壁に向って結晶が自由成長(η_1)し、過冷却全域が方向性のあるデンドライト状の結晶となる($t=\text{約}1\text{s}$)。やがて、結晶の根元からの肥大化(η_2)により、完全混合化されたmushy域が形成され始め($t=\text{約}2\text{s}$ ～)、最終的に共晶固相の出現(η_3)により凝固が完了する。同図(b)と(c)における温度と凝固界面先端位置の変化とともに、以上は、壁面近傍の一部の領域が過冷却された図3.6の結果が、セル内全域に拡大されたものとして理解される。しかし厳密には、ここでの例では $t=0\sim 1\text{s}$ の期間において、氷結晶はその側面に高次アームを誘起しながらの成長となっており、やがて結晶が恰も間引かれているかのように、一次アームの数密度を減少しながら対向壁へと線成長している様子が判る。

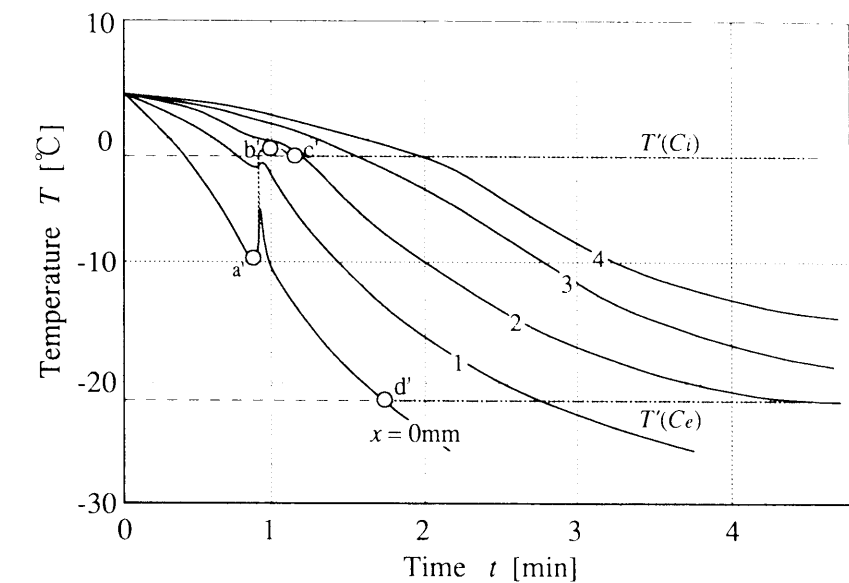
初期濃度 $C_i=5\text{wt}\%$ に対する結果の一例を、図3.10に示す。まず、過冷却場の崩壊の始まり($t=0\text{秒}$)、それに続く対向壁への結晶成長(η_2)とデンドライト結晶の過冷却全域への到達($t=5.5\text{秒}$)などの凝固の様相や温度場の変化などは、初期濃度 $C_i=2\text{wt}\%$ の場合とはほぼ同様の過程を辿っていることが判る。しかしながら、過冷却場で成長する結晶の速度や結晶の形態などに違いが見られ、1st stageが過冷却場や試料濃度などに依存している様子

が窺われる。

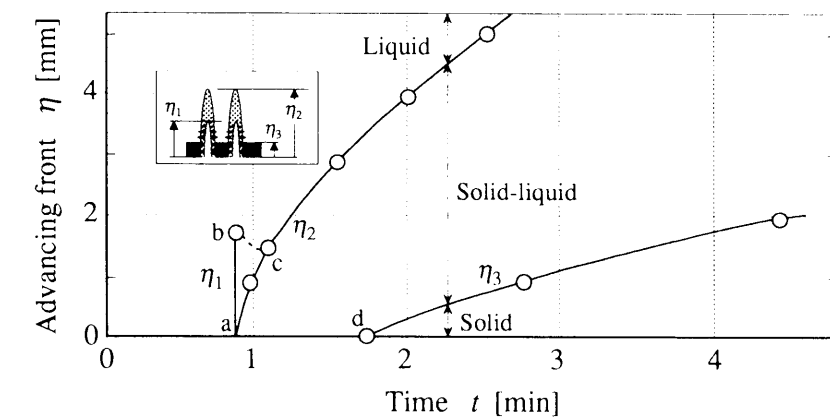
(3)両側冷却全域過冷

図3.11は、初期濃度が $C_i=2\text{wt}\%$ の結果であり、この場合は両側からの冷却により全域が過冷却された状態からの、(a)凝固の様相、および(b)試料内温度分布の経時変化を示したものである。同図(a)と(b)の比較のもとで、まず、(b)の○印で示される核生成時($t=0\text{s}$)の温度分布は、セル中央($x=5\text{mm}$)に対してほぼ対称となっているが、不均一核生成は過冷却度が若干大きい壁面側($x=0\text{mm}$)で優先的に生ずるため、両壁面から中央部に向かっての結晶成長とはならない。核生成が生ずると、(a)のようにデンドライト結晶は対向壁に比較的短時間で到達($t\approx 1.8\text{s}$)しているが、図3.9(a)の片側冷却の場合と比較すると、デンドライト結晶がセル中央部を通過した後($t\approx 1.4\text{s}$)、選択的に優先成長する結晶側面での高次のアームの成長により隣接する結晶先端の成長が大きく抑制されているのが判る。これを含めた一次アームの間引きの現象については、後述する。これ以降は、図3.11(b)の温度分布の変化を見ても判るように、両側からの冷却による温度降下に伴い結晶の両壁面からの肥大化(η_2)が観察される。なお、図においては省略しているが、やがて完全固相の両側からの出現により、凝固が完了する。

以上、過冷却域拡大による幅方向全域への繊維状凝固組織の形成と、それに続く伝熱支配の凝固による未凍結部の完全凝固が実現され、これにより、過冷却と壁面冷却を併用したマイクロ組織とマクロ形状の同時固定の可能性が概ね示された。

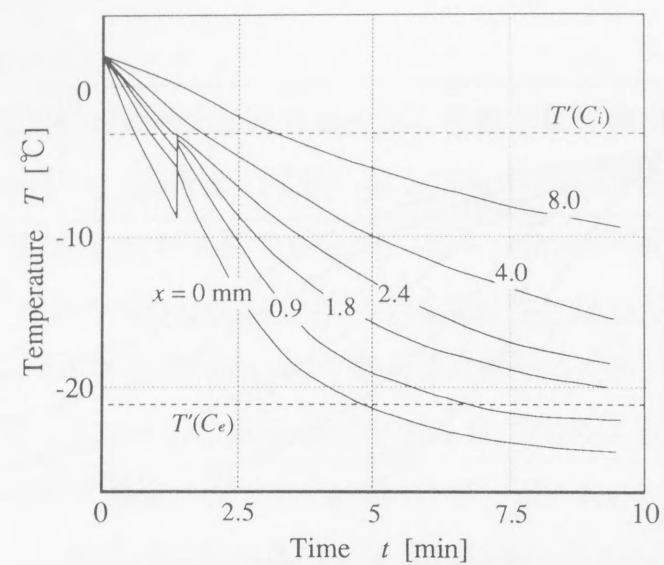


(a) 温度分布

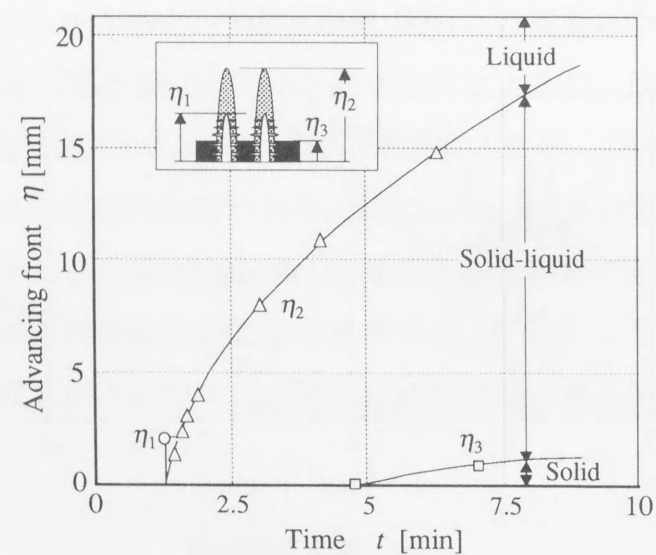


(b) 界面先端位置

図3.6 温度分布と凍結界面先端位置の経時変化

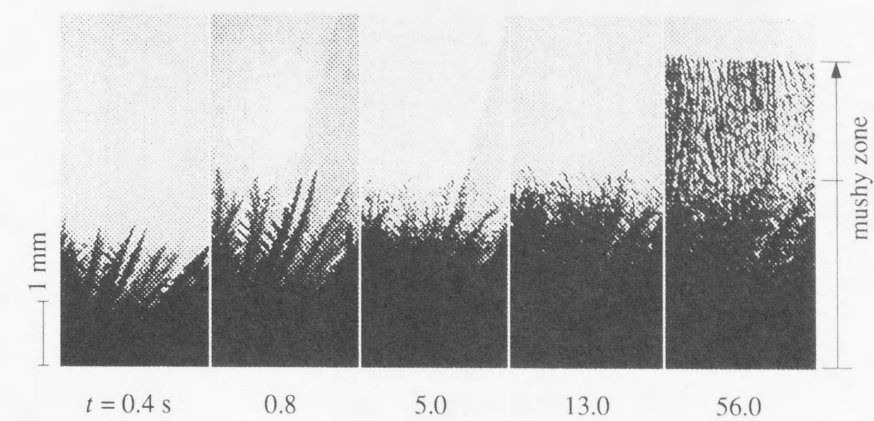


(a) 界面先端位置

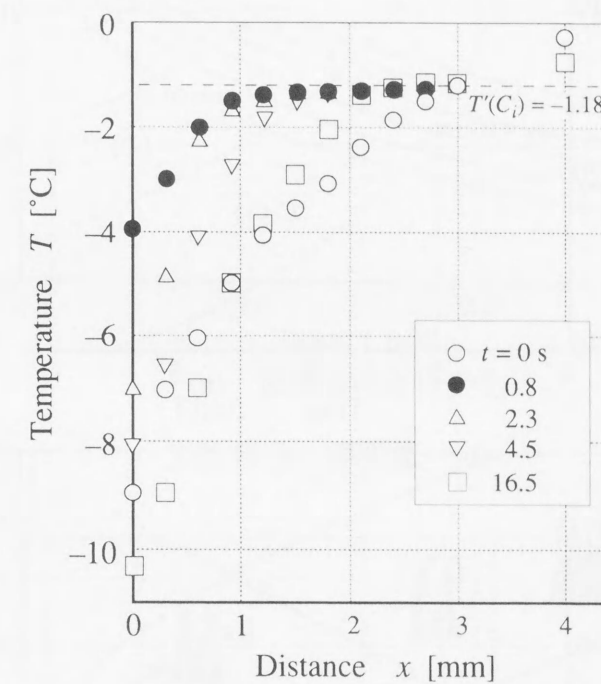


(b) 温度分布

図3.7 温度分布と凍結界面先端位置の経時変化
($C_i = 5\text{wt}\%$)

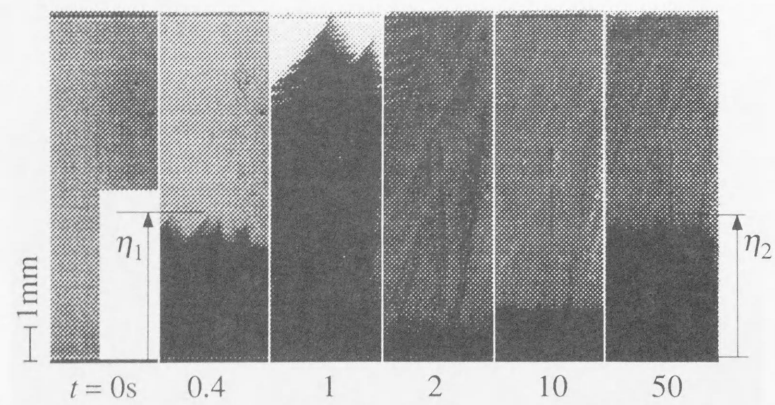


(a) 凝固の様相

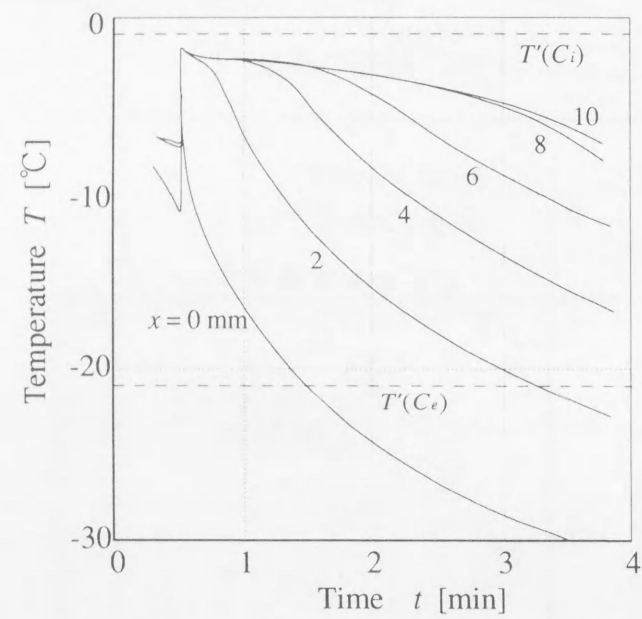


(b) 温度場の緩和

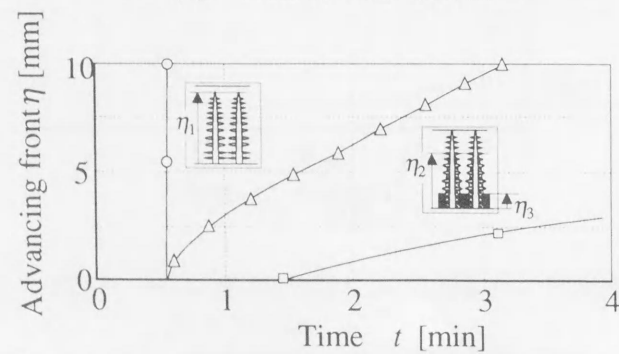
図3.8 結晶成長と温度場の経時変化 ($C_i = 2\text{wt}\%$)



(a) 凝固の様相

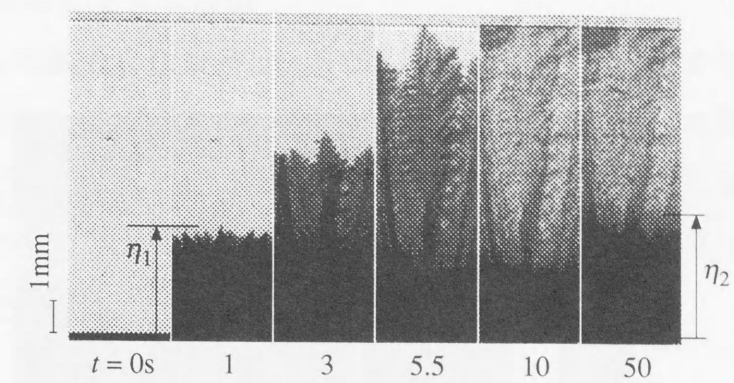


(b) 温度場の経時変化

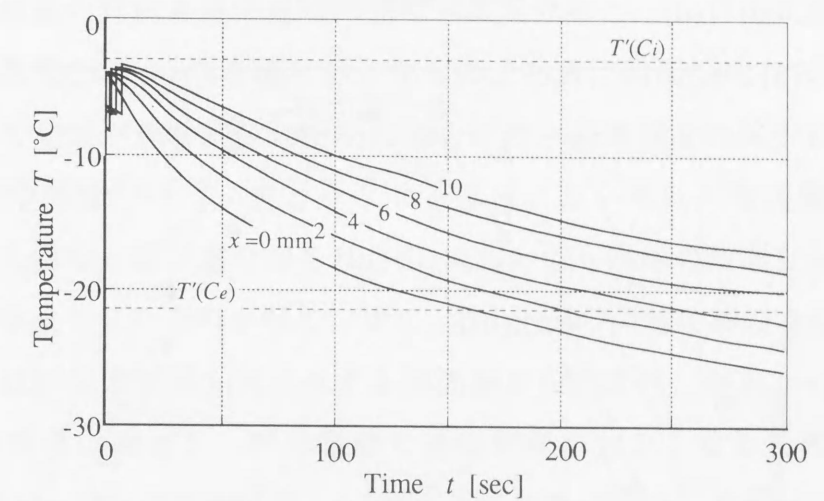


(c) 凝固界面先端位置の経時変化

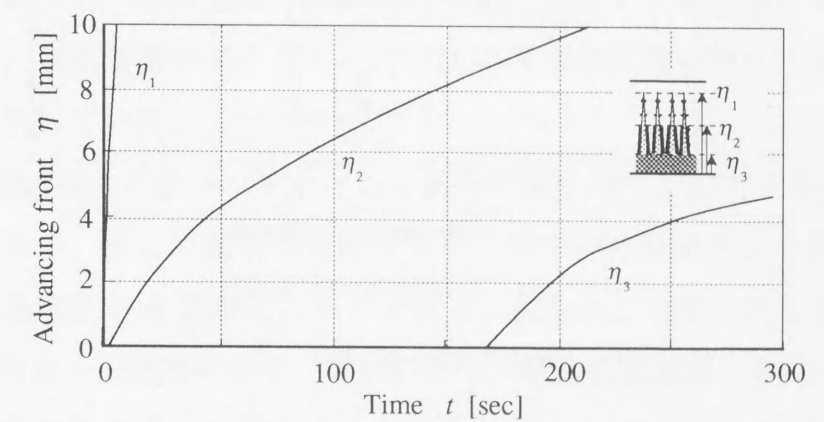
図3.9 片側冷却全域過冷 ($C_i = 2\text{wt}\%$)



(a) 凝固の様相

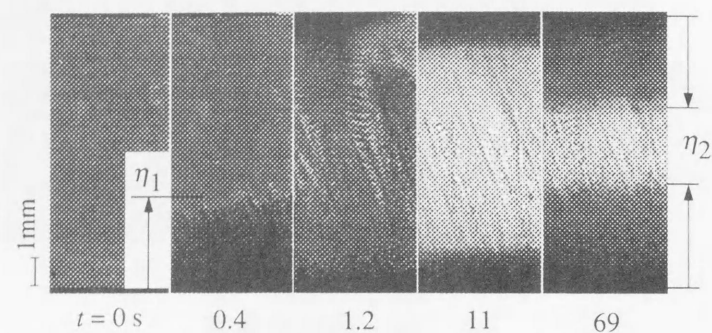


(b) 温度場の経時変化

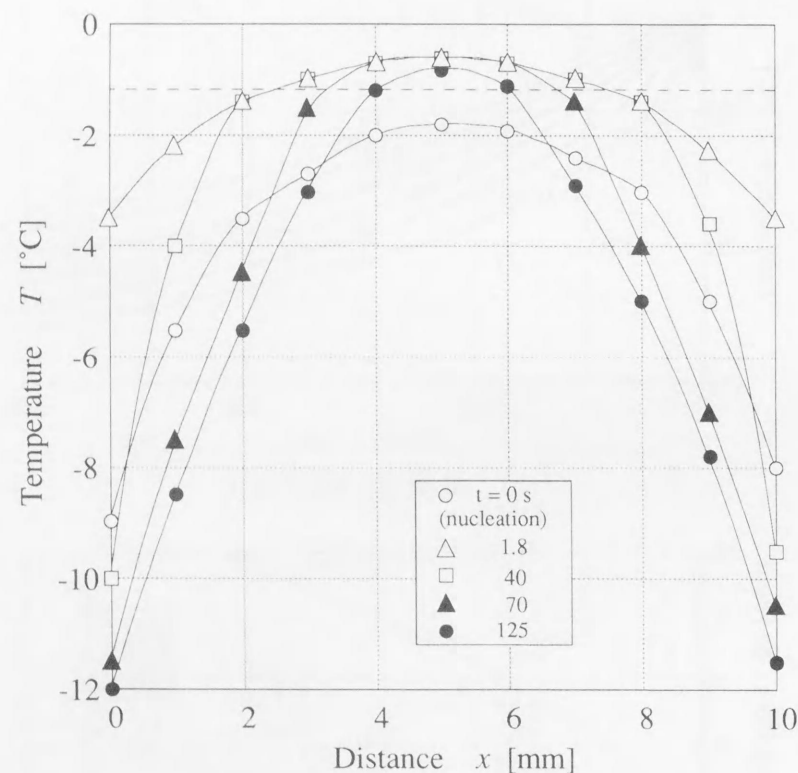


(c) 凝固界面先端位置の経時変化

図3.10 片側冷却全域過冷 ($C_i = 5\text{wt}\%$)



(a) 凝固の様相



(b) 温度分布の経時変化

図3.11 両側冷却全域過冷 ($C_i = 2\text{wt}\%$)

3.3.2 結晶の自由成長とマイクロ形態

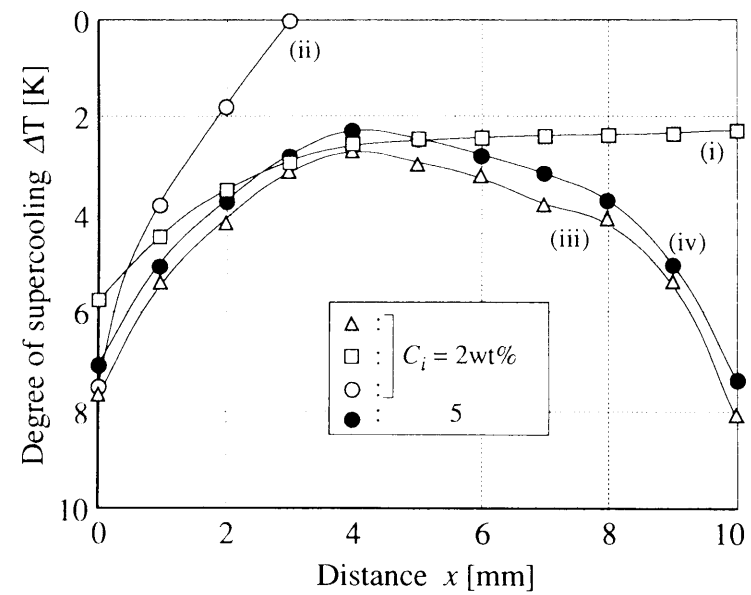
過冷却場における結晶の自由成長は、それ以降の伝熱場の基盤を形成するものとして重要であると同時に、凝固組織のマイクロ性は過冷却凝固によって発現されたものが組み込まれることになる。ここでは、マイクロ組織の形成に関する結晶の成長速度について理論的な考察を含めて検討するとともに、マイクロ形態に関する結晶の数密度の変化についても検討する。

(1) 結晶の成長速度

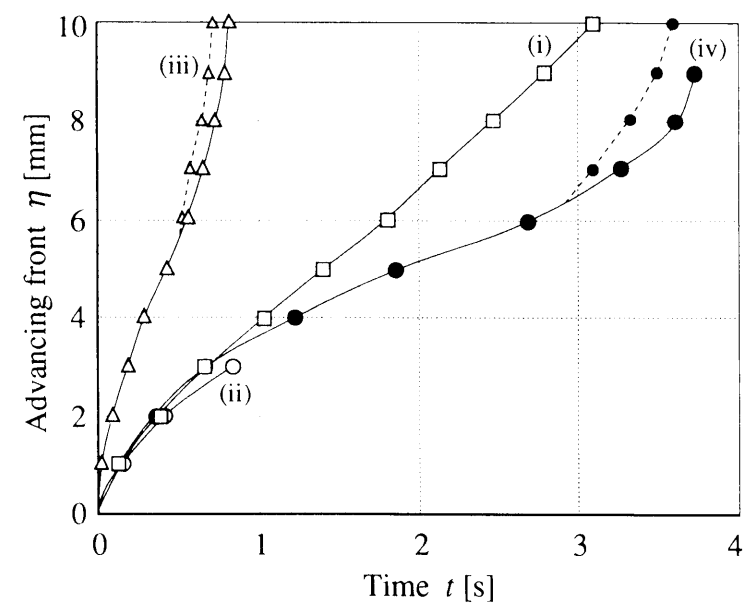
図3.12は、(a)結晶の自由成長開始時の過冷却温度分布と、(b)自由結晶の先端位置の経時変化を初期濃度 $C_i=2.5\text{wt}\%$ を例に示したものである。同図(a)と(b)の対比により、まず、片側冷却で全域が過冷却された(i)の場合には、過冷却度の減少に伴い結晶の成長は減速し、過冷却度がほぼ一定と見なせる領域においては一定速度で成長している。また、壁面近傍の一部が過冷却された(ii)においても同様の傾向を示すが、結晶成長はその領域で停止しているのが判る。次に、(iii),(iv)の両側冷却の場合について見ると、結晶の成長は核生成が優先的に生ずる壁面側から始まり、壁面から離れて過冷却度の減少に伴い成長は減速し、対向壁側で過冷却度が大きくなると再び加速している。なお、図3.12(b)における破線は、(a)に示される抜け駆けして先行した結晶の成長を表したものであり、それに遅れた結晶は対向壁に到達できない場合もあり得ることが判る。さらに、初期濃度が高くなると同程度の過冷却状態であっても、結晶の成長が遅いことが示されている。

図3.13は、初期濃度をパラメーターとして局所の過冷却度 ΔT に対する結晶成長速度 V を示したものである。詳しい説明は省略するが、図中の計算結果は一様な過冷却場での単体結晶の成長理論⁽³⁻³⁾を適用したものである。図3.13より明らかなように、実験と計算結果は比較的良く一致しており、これにより、結晶成長速度における V と ΔT との関係に局所的な議論を概ね導入し得ることが判る。

以上より、自由成長する結晶の成長速度は分布の局所性を含め、過冷却度および融液濃度に依存していると言える。

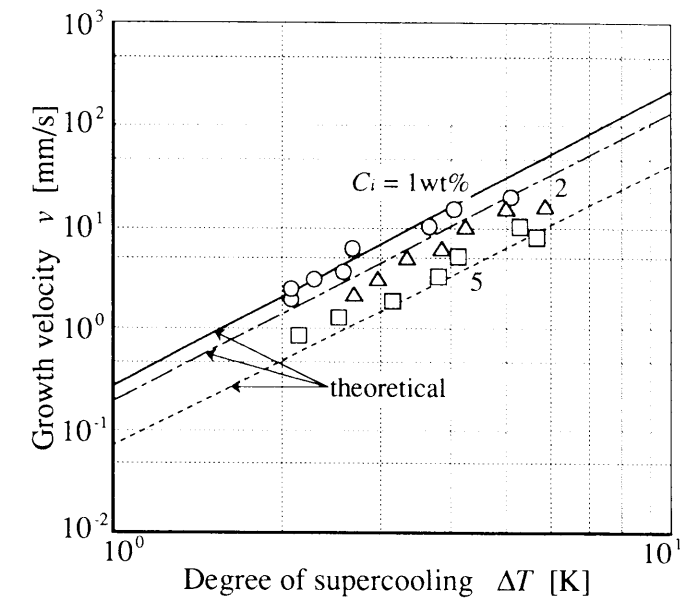


(a) 過冷却温度分布

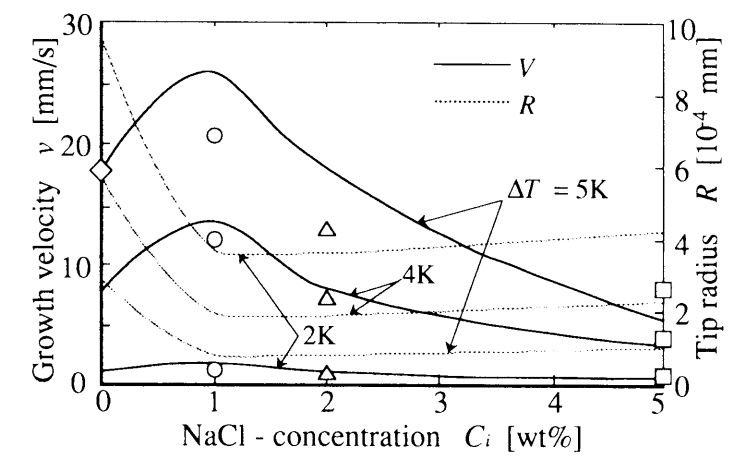


(b) 自由結晶先端の経時変化

図3.12 過冷却場と結晶の自由成長



(a) 結晶の成長速度



(b) 結晶の成長速度と先端の曲率半径

図3.13 過冷却場と結晶の自由成長

(2)結晶の数密度

図3.14は任意位置での結晶数の変化を、壁面に対する数密度比で示したものであり、数密度はセル単位幅あたりの結晶数（一次アーム）を求めたものであり、ここでは観察可能な壁面から離れた位置($x=1\text{mm}$)での値を基準とし、壁面近傍についてはその位置からの推算値として破線で示している。なお、 $n_x/n_0=1.0$ は結晶数一定を意味する。結晶成長開始時の過冷却度は図3.12(a)の両側冷却の場合に相当するが、初期濃度によらず、数密度比は過冷却度の減少に伴って減少しており、過冷却度が一定の場合にはほぼ一定値を保っている。しかし、その後再び過冷却が増大する領域においても数密度が減少する傾向にある。以上のような数密度変化の現象を、図3.15に示す模式図により定性的に説明する。まず、過冷却の増大する場合は一次アームの成長にとって不安定であり、図3.12(b)において述べたように抜け駆けして先行する結晶がある。即ち、図3.15(a)に示すように先行する結晶側面での高次アームの発生は先端付近の空間を支配し、周囲結晶の成長を抑制する。他方、図3.15(b)のように過冷却の減少は一次アームの成長にとっては安定であるが、一次アームの減速は二次アーム成長の助長と、これによる一次アームへの干渉をもたらし、これらが間引きの要因になっていると推察される。

以上、ここでは一次元過冷却却場での結晶の成長速度とその形態について論じられたが、これらのミクロ性を組み込んだ速度論を展開するためには、高次アームの発生とその成長や数密度変化の理論的な考察など、今後より詳細な検討が必要である。

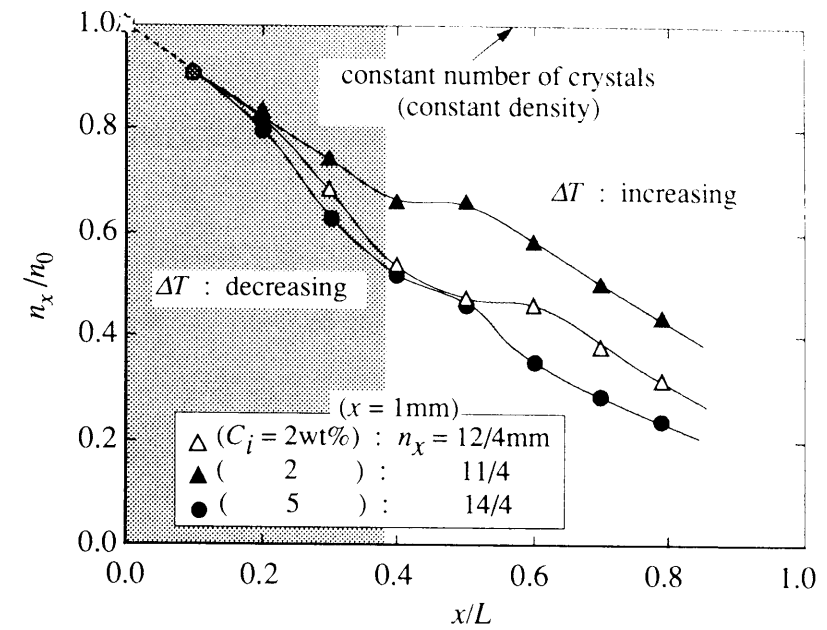
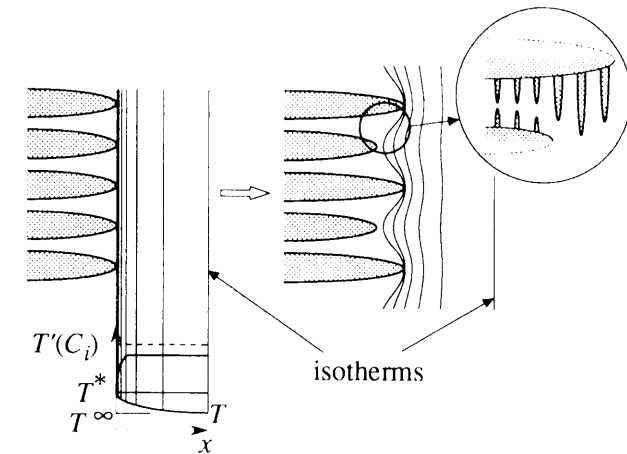
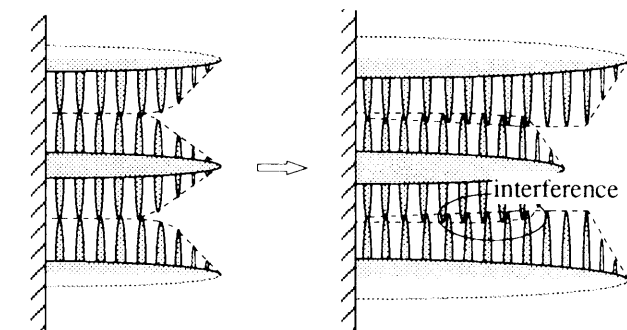


図3.14 結晶の数密度の変化



(a) 一次アームの先行(ΔT : 増大)



(b) 二次アーム成長による干渉(ΔT : 減少)

図3.15 結晶の間引きの機構

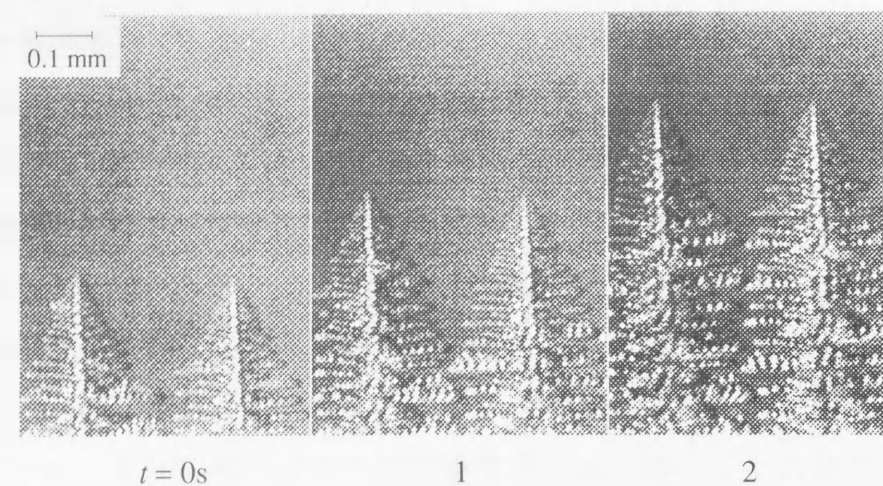
3.4 凝固の過程

図3.16にサクシノニトリル-10wt%アセトン融液が、過冷却場($\Delta T_{\max}=5\text{K}$)で成長した自由デンドライト結晶の形態を示す。1次アームは冷却壁と垂直方向に自由成長するのに対して、2次あるいは3次のアームは隣合う低次のアーム間で成長し、最終的には溶液を抱き込んだ稠密で安定な樹枝状の結晶を形成する。即ち、図3.16(b)の写真において、前方の過冷却場に向かって進行する結晶の先端から、2次アームの方向が1次アームと直交し、かつ、向かい合うアームが最接近するまでの三角錘状の部分がデンドライト結晶の発達域となる。2次アームは1次アームに遅れて発生し、その成長は1次アームに比べて緩慢なものとなる。このことは、2次ならびに高次のアームの成長が、1次アームにより溶質と潜熱の放出を受けた場、即ち、その際に温度と濃度の拡散速度の差によって生ずる組成的過冷却場での成長であると推測される。

以上の結果をもとに、非一様な過冷却域をもつ複合成分融液の凝固過程を特徴的な三つのstageに分類し、それらを結晶の形態および場の温度と平衡温度の分布の変化として図3.17(a)に示す。1st stageは、ほぼ瞬時に形成される1次アーム、次いで結晶間の組成的過冷却を要因とする2次さらには高次のアームからなる自由デンドライトの成長により、過冷却場が解消される過程である。即ち、ここでの凝固は過冷却を推進力とするとともに不安定場の安定化をもたらすものであり、溶液を間隙に捕獲したデンドライト結晶の形態はその結果と言える。2nd stageでは、熱力学的平衡を維持しつつmushy域の結晶が壁面冷却により根元から先端部にかけて肥大化し、やがて結晶先端の成長が再開し3rd stageへと移行する。即ち、2nd stageは、1st stageでのほぼ断熱的な凝固により中断された準定常的な熱伝導が再開するための待ち過程として捉えることができる。なお、従来より取り扱われている固・液共存域をもつ相変化熱伝導の問題は3rd stageについてであり、当然のことながら過去の経緯（1stおよび2nd stage）は触れられていない。

以上は、塩化ナトリウム水溶液（分配係数 $k_0=0$ ）やサクシノニトリル・アセトン融液（ $k_0=0.103$ ）など、分配係数が小さく凝固によってそこに含まれる溶質がほとんど排出される場合が相当する。これに対して、液相線と固相線が接近し分配係数が1に近い、例えば合金融液を対象とした場合、図3.17(c)のような凝固過程をとると考えられる。即ち、1st stageでは1次アームの側面で排出される溶質は極めて少なく、結晶間での組

成的過冷却は生じないか、あるいは生じても過冷却の度合いは小さい。従って、2次あるいは高次のアームをもたず間隙融液が完全混合化されない結晶群が形成されると考えられる。なお、溶質と熱拡散の速度に大きな差があるため、任意の位置で温度は一様断熱的に再熱されるのに対して、濃度は結晶側面での平衡値から結晶間隙中心部での初期濃度までの非一様な分布となる。2nd stageでは、結晶間に残存する過冷却が、壁面から結晶先端にかけての結晶の肥大化を伴いながら解消される緩和過程となる。固・液共存域が完全混合化されると再び結晶先端が成長し始め、平衡凝固の3rd stageへと移行する。なお、図3.17(b)は以上の二つの場合の中間を想定して示したものである。



(a) 経時変化



(b) 拡大図

図3.16 サクシノニトリル・アセトン融液の凝固の様相
($C_i = 10\text{wt}\%$)

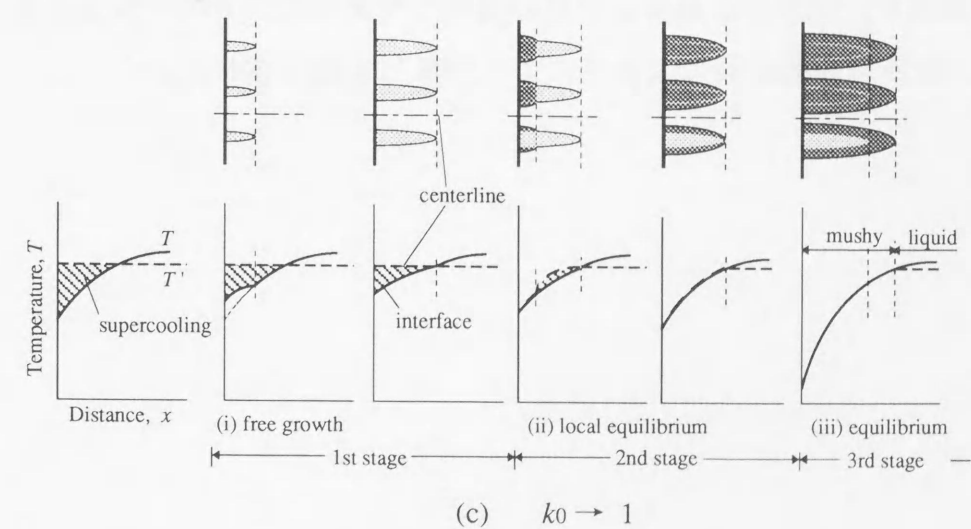
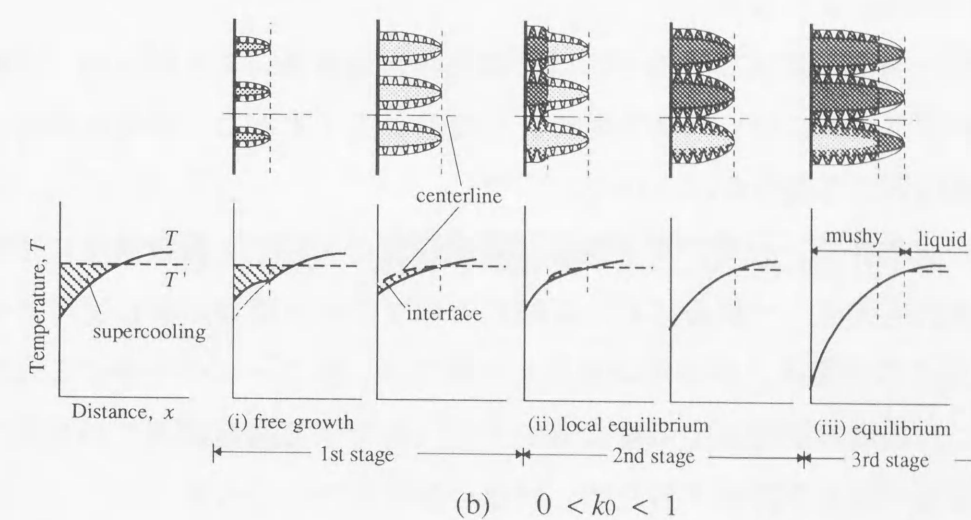
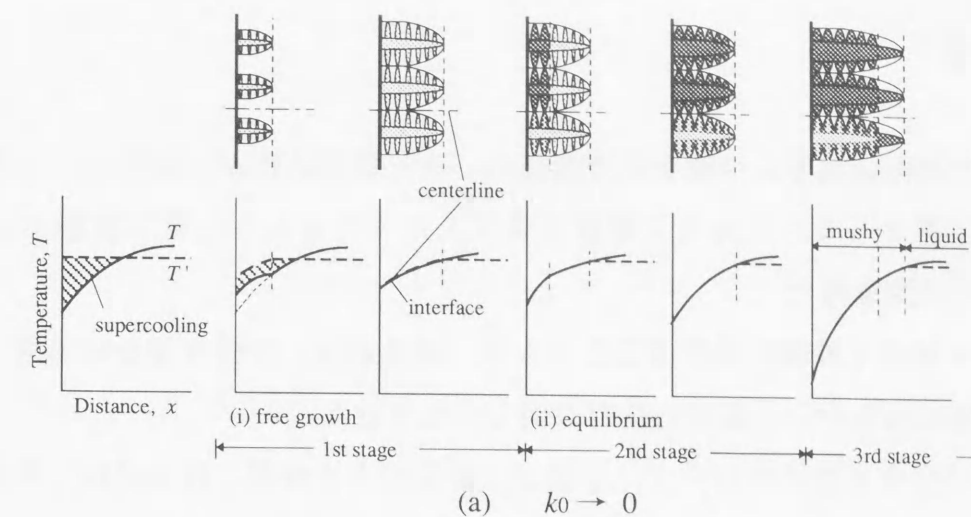


図3.17 複合成分融液の過冷却凝固過程

3.5 結 言

非一様な過冷却域をもつ複合成分融液の一次元凝固過程が，塩化ナトリウム水溶液とサクシノニトリル・アセトン融液を供試したシミュレーション実験により追究され，以下の結論を得た．

(1) 光学的な観察と詳細な温度測定とにより，部分過冷，片側冷却全域過冷，さらには両側冷却全域過冷からの凝固の全容が明らかにされた．

(2) 過冷却の分布状態に拘わらず，凝固は，結晶の自由成長，待ち過程，平衡凝固の特徴的な三つのstageよりなる．

(3) 過冷却域を全域に拡大した場合には，結晶の自由成長による幅方向への繊維状凝固組織の形成と，それに続く平衡凝固により凝固が完了することが明らかにされ，これにより組織制御の可能性が示された．

(4) 結晶の自由成長は，分布の局所性を含め過冷却の大きさと融液濃度に依存する．また，その成長速度は，一様場における結晶単体での成長理論が概ね適用できる．

(5) 自由成長する結晶は，過冷却が減少する場では二次アームの干渉により間引きされる．さらに，過冷却が増大する場においても，先行する結晶側面での高次アームの発生が周囲結晶の成長を抑制するため，同様の間引きをもたらす．

(6) 凝固の過程が，結晶の形態および場の温度と平衡温度の分布の変化として示されるとともに，融液の分配係数の大きさにより分類して提示された．

第 4 章 過冷融液の二次元凝固

4.1 緒 言

前章において，複合成分融液が非一様に過冷却された状態からの一次元凝固が，まず，結晶の自由成長を中心とした過冷却からの凝固に始まり，次いで，残余の融液の凝固が既に形成されたミクロな構造を骨格として壁面冷却のもとで進行することなどが明らかとなった．

ここで，一次元凝固においては，熱流の一次元性が結晶の線成長やその後の凝固過程全体を支配するが，複合成分系においては凝固による溶質の排出があるため，輸送係数値の小さな溶質の拡散が移動距離の小さい熱流と直角方向，即ち，結晶間で凝固の挙動を支配する．温度と濃度の拡散速度の差を要因とした組成的過冷による結晶側面での高次アームの発達には正にその例であり，場合によってはこれが線成長に干渉し間引きをもたらすなど，凝固の二次元性は無視できなくなる．さらに，材料製造を念頭においた場合には一次元凝固はむしろ特別な例であり，より一般性のある議論を展開するためには，問題の高次元化は必須のものとなろう．

本章は以上の観点のもとで，一次元凝固に対する基礎結果を踏まえて，より実際の二次元での過冷却凝固を実験的に追究したものである．具体的には，塩化ナトリウム水溶液を供試し円形セルを用いたシミュレーション実験により，凝固過程の全容を明らかにするとともに，自由デンドライトの成長の挙動を過冷却場や空間域の変化などに関連づけて検討したものである．

4.2 実験装置と方法

二次元凝固の実験は、材料製造において最も基本的な形状の一つである円形のセルを用いて行った。ここで、円形セルは、一次元問題から二次元問題へと発展させ、本研究の主旨を満足させるうえでも、一般性をもった対象となり得る。

本実験で用いた円形の凝固セルの概要を図4.1に示す。厚さ1mmの銅板中央部に直径10mmの穴を設け、光学的観察のために上下面をアクリル樹脂板で挟んだ構造となっており、その間隙部に供試溶液が充填される。冷却面には電子冷却素子が組み込まれた銅板穴部の内周壁面が用いられる。また、試料内温度分布の測定のために、凝固セルには直径0.1mmの銅－コンスタンタン熱電対が冷却壁面上に90°間隔で4箇所と、壁面から1.25mm間隔で直径方向に5箇所、あるいは2.5mm間隔で3箇所に設置した。凝固セルからなる主要部を除いたその他の装置システムは前章とほぼ同様であり、ここでの詳細な説明は省略する。

実験には初期濃度が1, 2, 5wt%の塩化ナトリウム水溶液を供試した。実験は比較的低い温度に維持された恒温室内で行い、まず、初期温度が約4℃一定の状態から、冷却が開始され、セル内全域あるいはセル壁近傍の一部が過冷却された状態での凝固が実現された。さらにセル内全域が過冷却された状態で中央部に氷核触媒粒子^(4.1)（ヨウ化銀，AgI）を添加することにより、セル内部での不均一核生成による結晶成長も実現させた。なお、試料の冷却や温度分布の測定などの方法は前章とほぼ同様であり、ここでは詳細を省略する。

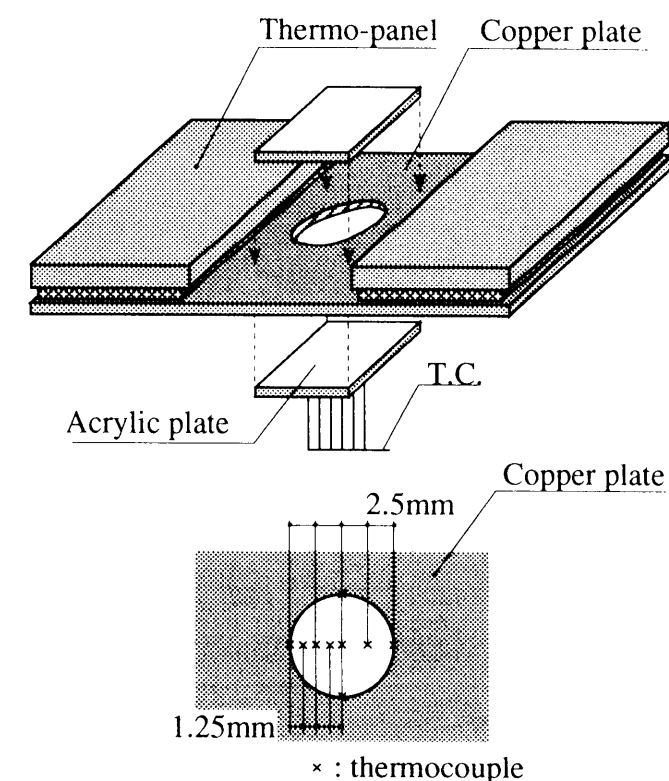


図4.1 実験装置主要部

4.3 結果と考察

4.3.1 凝固の様相と場の変化

セル内の溶液が壁面冷却され、過冷却された状態から開始される凝固の実験を行い、過冷却の範囲、核生成の位置、さらにはセルの幾何形状などの影響を含めて凝固の機構を追究した。なお、ここでの実験は、(1)セル内の壁近傍の一部が過冷却され、核生成が壁面で生ずる（以下、部分過冷と呼ぶ）、(2)セル内全域が過冷却され、核生成が壁面で生ずる（全域過冷）、(3)セル内全域が過冷却され、核生成がセル内部で生ずる（内部核生成）、の三通りの場合について実施した。

(1)部分過冷

凝固の形態と様相、セル内の温度と凝固界面位置、およびセル内の温度分布の経時変化の結果を、それぞれ溶質の初期濃度 $C_i=2\text{wt}\%$ を例に図4.2の(a)～(c)に示す。同図(a)、(b)の対比において、壁面温度が初期濃度に対する平衡温度 $[T'(C_i)=-1.186^\circ\text{C}]$ を下回った $T=\text{約}-6.7^\circ\text{C}$ あたりで、壁面で核生成が生じ、それに続いてデンドライト状の結晶が短時間($t=0\sim 0.7\text{s}$)で成長していることが判る、厳密には、核生成は壁面のどこかで生じた氷晶核が周方向に瞬時に伝播するもので、熱力学的に不安定な過冷却状態が崩壊し始めるこの時刻を $t=0\text{s}$ としている。即ち、ここでの結果は、図4.2(c)の○印で示される壁面から約2.5mmまでに生じた非一様な過冷却場が、壁面核生成とデンドライト結晶の自由成長により崩壊したことを示している。デンドライト結晶の自由成長とそれによる再熱を伴う場合は、壁面冷却を受けることにより、根元から先端にかけての結晶の肥大化と温度場の降下を伴い、やがて準定常伝熱の場へと回復する。図4.2(b)の η_2 において破線はこの待ち過程を、実線は自由成長のあと一旦停止していた結晶の成長が再開する定常凝固の過程を示す。壁面温度が共晶温度 $[T'(C_e)=-21.2^\circ\text{C}]$ を下回るとやがてデンドライト氷晶と共晶組成からなる複合した完全固相が出現する。

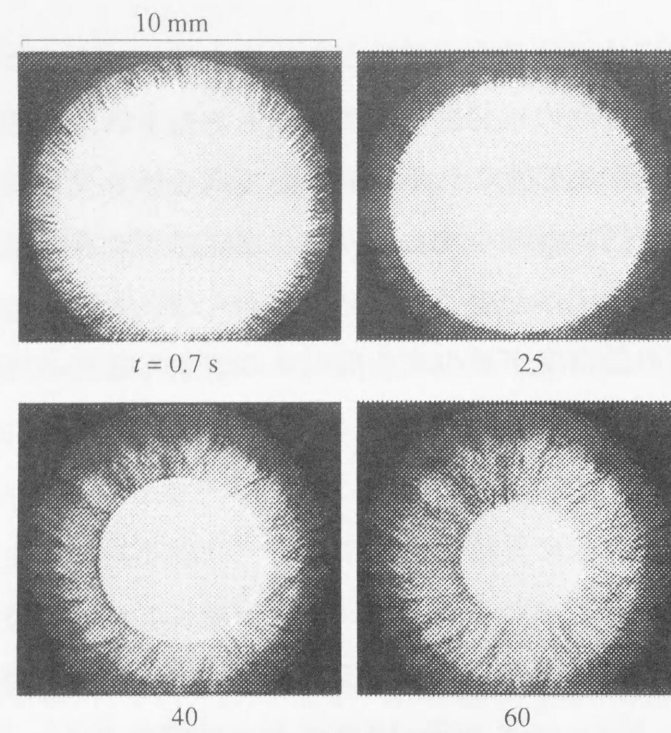
(2)全域過冷

部分過冷の場合と同様に、初期濃度 $C_i=2\text{wt}\%$ を例に主たる結果を図4.3(a)と(b)に示す。図より、結晶成長による熱力学的不安定場の崩壊が $t=\text{約}2\text{s}$ の短時間で終了し、続いて準定常伝熱へと回復する待ち過程を経て、やがて定常凝固へと移行している様子が

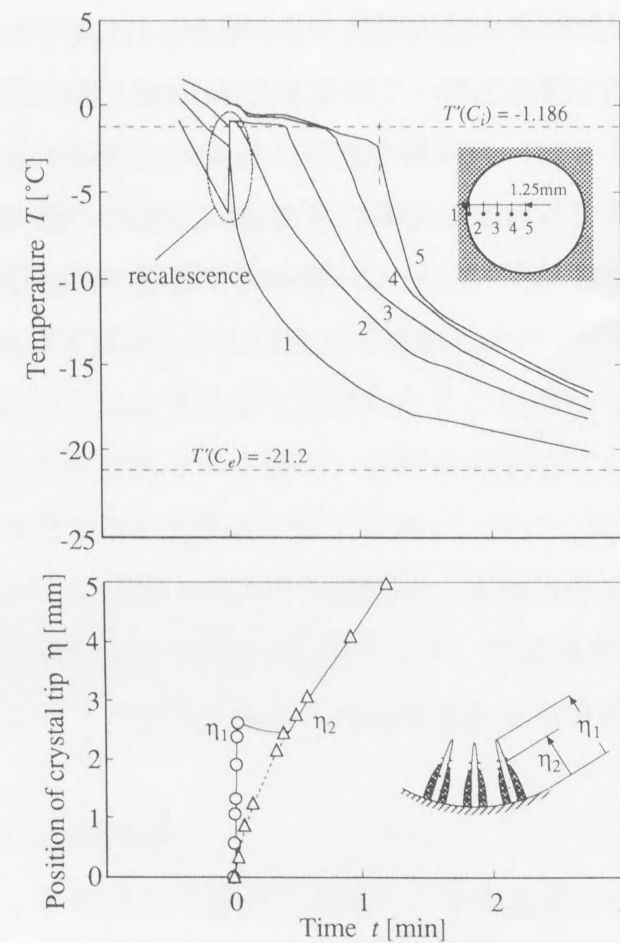
判るが、これらは基本的には部分過冷の挙動がセル内全域に拡大されたものとして理解される。ただし、壁面周方向の核発生の伝播が恰も増幅されたかのように、セル中心へ向かう結晶成長に遅延が生じ、これが結果として向心性に欠けたデンドライト晶を誘起している。また、空間域が縮小する方向に自由結晶が成長するため、セル中心に近づくにつれて結晶相互の干渉が生じ、凍結前線から遅れた結晶の成長が停止するなど、所謂、一次アームの数密度が減少する間引きの現象も観察された。

(3)内部核生成

全域過冷のもとでセル中央部に異核を添加すると、内部不均一核生成が生ずる。壁面に優先する内部核生成を意図したこの実験は、宇宙場における容器フリー状態での凝固を想定したものである。凝固の様相と、これに対応する温度場と凝固先端位置の経時変化を図4.4(a)、(b)に示す。セル内部で不均一核生成が生ずると、デンドライト状の氷結晶が6本の一次アームを誘起した形で放射状に拡大成長する($t=0.8\text{s}$)。結晶がセル壁に到達すると、それらは方向を変え再び内部に向かって成長する($t=1.2\text{s}$)。即ち、ここでの結晶の自由成長は過冷域が拡大する方向への伸展のため、セル内に残存する過冷却が結晶の壁面フラクタルの現象を可能にしたといえる。その後の、結晶の肥大化(η_2)と完全固相(η_3)の成長は壁面側からの温度降下に伴って、徐々に中心部へと進行するものとなる。

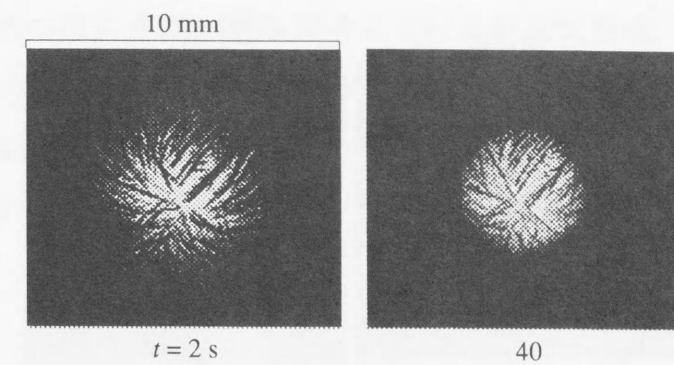


(a) 凝固の様相

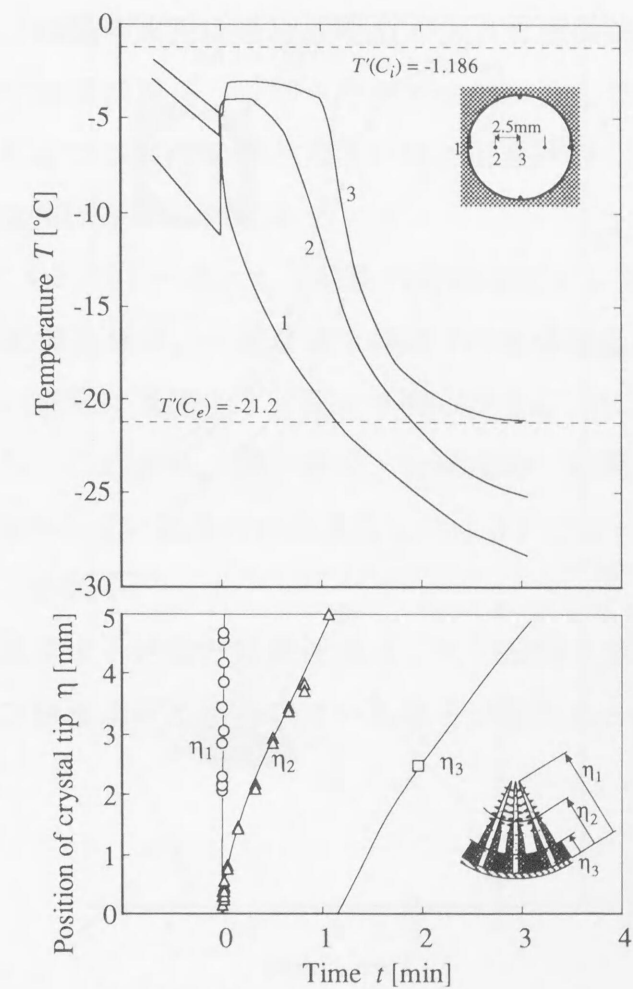


(b) 温度場と界面位置

図4.2 過冷却凝固の経時変化 (部分過冷, $C_i=2\text{wt}\%$)



(a) 凝固の様相



(b) 温度場と界面位置

図4.3 過冷却凝固の経時変化
(全域過冷, $C_i=2\text{wt}\%$)

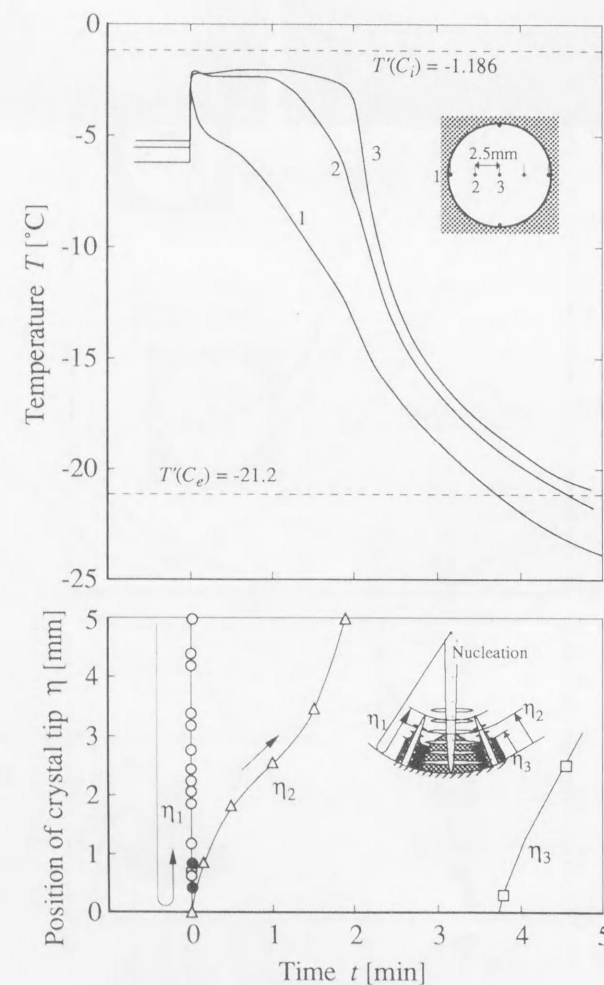
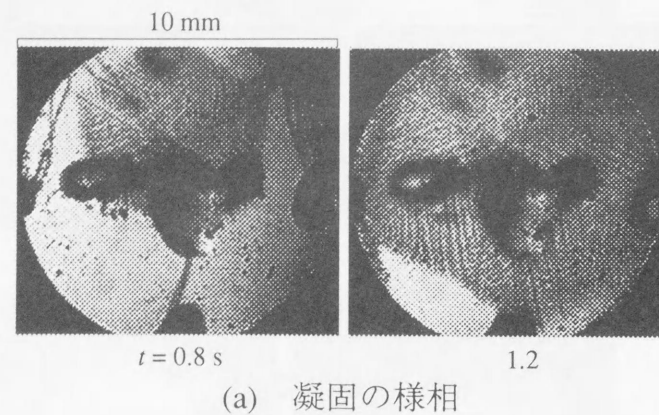


図4.4 過冷却凝固の経時変化
(内部核生成, $C_i=2\text{wt}\%$)

4.3.2 結晶の自由成長とマイクロ形態

3.3.2においても述べたように、過冷却場における結晶成長は、それ以降の伝熱場の基盤を形成するだけでなく、凝固組織のマイクロ性をも決定するものとして重要なものである。ここでは、結晶の成長速度や数密度の変化を過冷却場や空間域の変化などに対応づけて検討する。

(1) 結晶の成長速度

図4.5は全域過冷の場合における、(a) 1st stage開始時の過冷却温度分布と、(b)自由結晶の先端位置の経時変化を初期濃度 $C_i=1, 5\text{wt}\%$ を例に示したものである。図4.5(a)と(b)との対比により、結晶の成長は過冷却度 ΔT が大きな壁面側から始まり、壁面から離れて ΔT の減少に伴い成長は減速しながらやがて全域に及んでいることが判る。即ち、同一の溶質濃度のもとでは過冷却度が大きいほど成長は速く、同程度の過冷却度のもとでは高濃度ほど成長は遅いと言える。

次に、初期濃度 C_i をパラメータとして局所の過冷却度 ΔT に対する結晶成長速度 V を図4.6に示す。図中の計算結果は、一様な過冷却場での単体結晶の成長理論⁽⁴⁻²⁾を適用したものであり、詳しい説明は省略する。図より明らかなように、実験と計算結果は比較的よく一致しており、これより、部分過冷、全域過冷、壁面および内部核生成、さらにはセルの形状に拘わらず、結晶の自由成長における V と ΔT との関係に局所的な議論を概ね導入し得ることが判る。

以上より、自由成長する結晶の成長速度は二次元凝固においても分布の局所性を含め、過冷却度および融液濃度に依存している様子が窺われる。

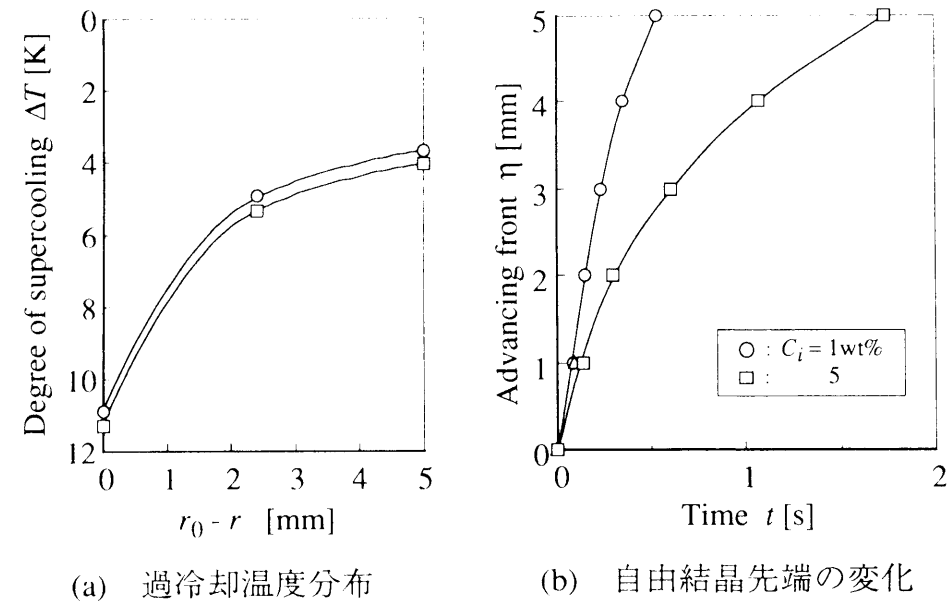


図4.5 結晶の自由成長

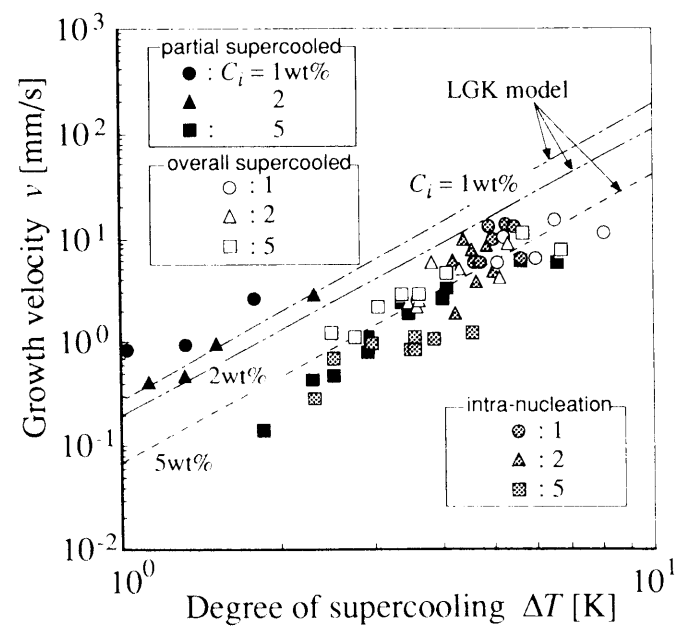
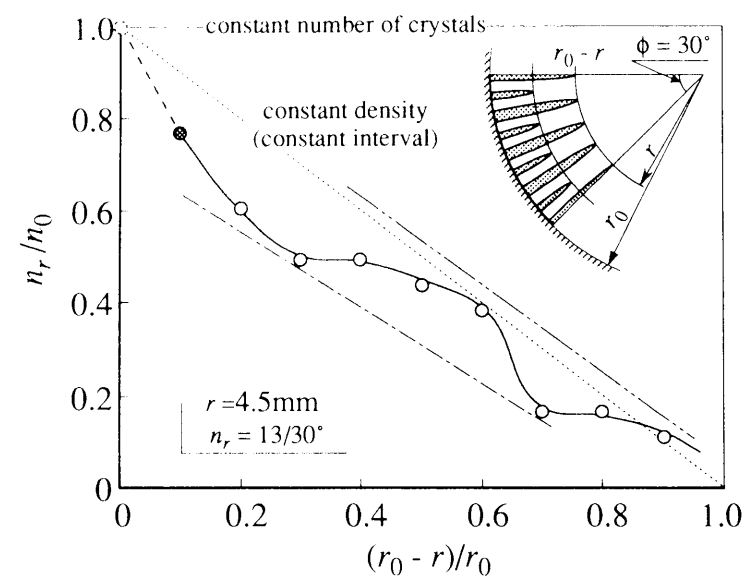


図4.6 結晶成長速度

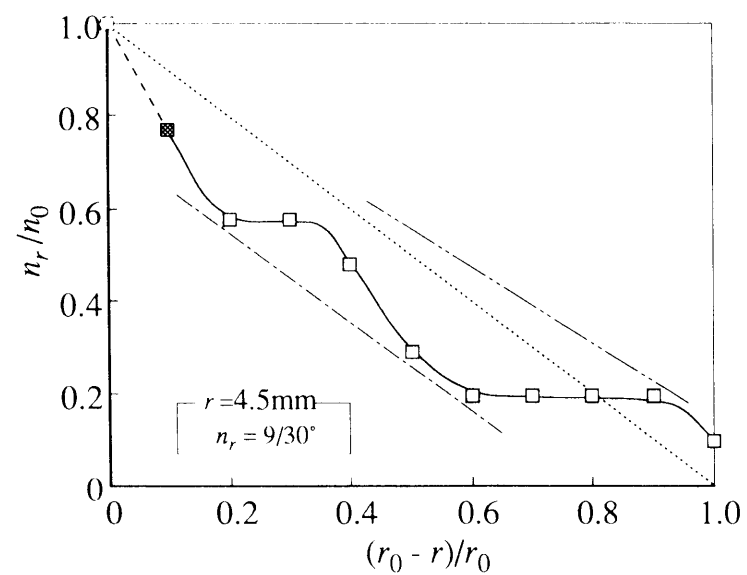
(2) 結晶の数密度

図4.7は任意位置での結晶数の変化を、壁面に対する数密度比 n_r/n_0 で示したものである。数密度はセル単位幅あたりの結晶数（一次アーム）を求めたものであり、ここでは観察可能な壁面から離れた位置($r=4.5\text{mm}$)での値を基準とし、壁面近傍についてはそこからの推算値として破線で示した。 $n_r/n_0=1.0$ は結晶数一定を、点線で示す直線は結晶間隔が一定となるように、壁面からセル中心にかけて結晶数密度が減少すると仮定したものである。結晶成長開始時の過冷却場は図4.5(a)に対応するが、初期濃度 C_i によらず、数密度比は過冷却度の減少に伴って減少しており、その後、ほぼ一定値を保ち再び減少する状態が繰り返されていることが判る。なお、以上のような数密度変化の現象を、図4.8に示す模式図により定性的に説明する。まず、過冷却の減少は一次アームの成長にとって安定であるが、一次アーム成長の減速は二次アーム成長の助長と、これによる一次アームへの干渉をもたらし、これらが結晶の間引きの要因になっていると考えられる。さらに、壁面からセル中心にかけて空間域が縮小する円形セルでは幾何形状に拘束される結晶同志の物理的干渉が生ずる。即ち、干渉による間引きが成長とともに周期的に繰り返され、ダッチロール的な変化を示していると言える。

以上、ここでは二次元過冷却場での結晶の成長速度とその形態について論じられたが、これらのミクロ性を組み込んだ速度論を展開するためには、今後より詳細な検討が必要である。



(a) $C_i = 1 \text{ wt}\%$



(b) $C_i = 5 \text{ wt}\%$

図4.7 結晶数密度の変化

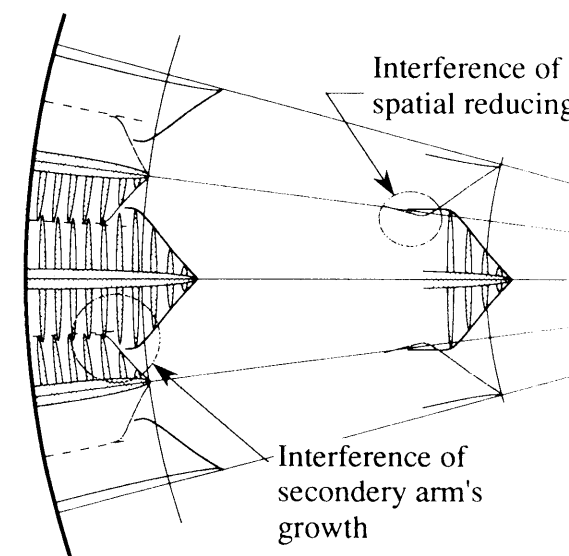
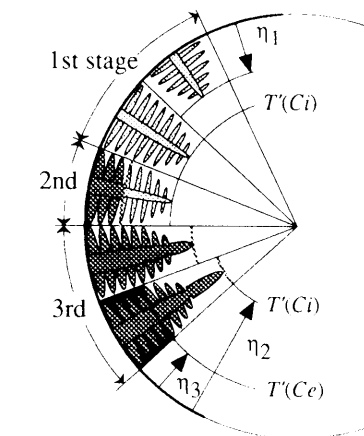


図4.8 結晶の間引きの機構

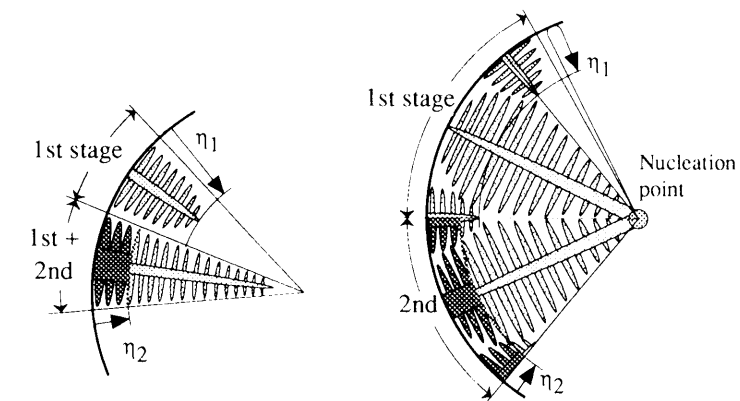
4.4 凝固の過程

以上より、過冷却された複合成分融液の二次元凝固の過程を、結晶形態の変化として図4.9に簡略化して示す。まず、同図(a)の冷却壁近傍に部分過冷をもつ場合について説明する。1st stageでは、一次アーム、二次さらには高次のアームからなる自由デンドライトが、完全混合化された融液を捕獲する形ではほぼ瞬時に過冷却域全域に成長し、過冷却場が解消される。2nd stageでは、1st stageでのほぼ断熱的な凝固により中断された準定常的な熱伝導を再開すべく、熱力学的に平衡なmushy域での結晶が壁面冷却により根元から先端部にかけて肥大化し、やがて結晶先端の成長が再開する3rd stageへと移行する。次に、図4.9(b)の全域過冷の場合は、基本的には部分過冷の挙動をセル全域に拡張することにより説明されるが、三つのstageが相前後してセル内に進展するため、部分過冷のような明確な区別はできない。以上の過程は、一次元凝固の場合と本質的には同一と言える。図4.9(c)の内部核生成については1st stageでの挙動が異なるものの、それに続くstageは、全域過冷のもとでの壁面核生成の場合と同様である。

次に、部分過冷の複合成分融液の凝固過程を代表例に、各stageにおける結晶の形態と温度 T および平衡温度 T' の場として図4.10に示す。過冷却状態にある1st stageでは、場に存在する過冷却 ΔT を駆動力とする一次アームと、結晶側部に生じた組成的過冷を要因とする二次さらには高次のアームからなる自由デンドライトが成長(η_1)し、場の再熱と溶質の排出とにより過冷却が解消される。なお、このようにして形成されたマッシュ域では、再熱により温度場が攪乱され、それまで壁面冷却により推移していた伝熱の過程は一旦中断される〔図4.10(a)～(c)〕。2nd stageでは、デンドライト晶の先端が平衡温度 $T'(C_l)$ を維持し停滞したまま壁面冷却により根元から肥大化し〔図4.10(d)〕、やがてそれが先端部にまで到達すると、結晶の成長が再開し、3rd stageに移行する〔図4.10(e)〕。即ち、ここでの2nd stageは準定常的な熱伝導が再開されるまでの待ち過程として捉えられる。その後、壁面温度が共晶温度 $T'(C_e)$ を下回ることにより完全固相(η_3)が出現し、固相、固・液共存(mushy)域、液相の三領域での凝固が進行する〔図4.10(f)〕。以上、三つのstageからなる特徴的な凝固の過程について述べたが、厳密には1st stageにおいても壁面冷却が継続しており、1st stageから2nd stageへの移行は必ずしも明確に区別されるものではない。



(a) 部分過冷



(b) 全域過冷

(c) 内部核生成

図4.9 凝固過程

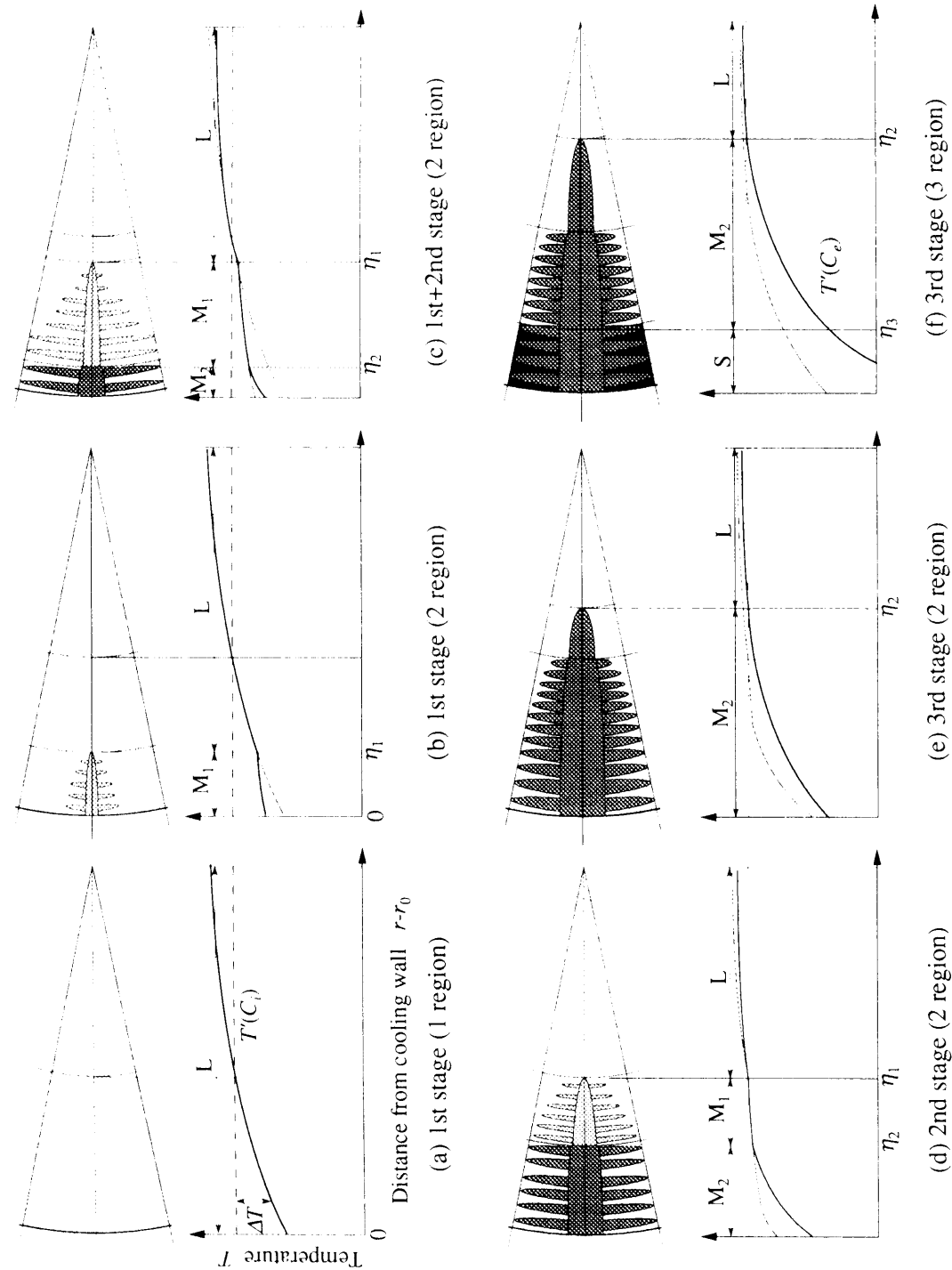


図4.10 二次元凝固の過程

4.5 結 言

過冷却状態からの複合成分融液の二次元凝固が、塩化ナトリウム水溶液を供試し円形セルを用いたシミュレーション実験により追究され、以下の結論を得た。

- (1) 光学的な観察と詳細な温度測定とにより、部分過冷、片側冷却全域過冷、さらには内部不均一核生成からの凝固の全容が明らかにされた。
- (2) 過冷却の分布状態や核生成の位置に拘わらず、二次元過冷却凝固は、結晶の自由成長、待ち過程、平衡凝固の特徴的な三つのstageよりなる。
- (4) 結晶の自由成長は、分布の局所性を含め過冷却の大きさと融液濃度に依存する。さらに、その成長速度は、一様な一次元場における結晶単体での成長理論が概ね適用できる。
- (4) 自由成長する結晶は、過冷却が減少する場では二次アームの干渉により間引きされる。さらに、空間域が縮小する円形セルでは、幾何学的な拘束による結晶の干渉が生じ、同様の間引きをもたらす。
- (5) 凝固の過程が、結晶の形態および場の温度と平衡温度の分布の変化として示された。

第 5 章 過冷却を伴う合金融液の凝固

5.1 緒 言

第3章および第4章においては，水溶液や有機混合物を供試したシミュレーション実験により，過冷却場における結晶の自由成長，再熱・再溶質を伴う場の回復・緩和，および平衡凝固からなる過程の詳細を明らかにし，自由デンドライトの成長の挙動を，過冷却場や空間域の変化などとの関連づけのもとで明らかにしてきた．

しかしながら，水溶液などは凝固による溶質の排出が大きく，これによる不安定がもたらす組織の面でのミクロ性が主体となる．これに対して，合金系では固溶体を取り得る（分配係数が1に近い）ため，ミクロ性は結晶に組み込まれる組成と，上述の不安定がもたらす組織や組成との両面に現れる．以上のことから，過冷却を伴う融液凝固に対してより一般的なミクロ伝熱論を確立するためには，実際の合金系を供試した実験が不可欠となる．

本章は，Pb-Sn系，あるいはBi-Sn系の合金融液を供試した実験を行い，結晶の自由成長や凝固の素過程については比較的マクロな観察実験により，また，ミクロ性については，反射電子像撮影とEPMA(Electron probe X-ray micro analyser)を用いた成分分析の実験とによりそれぞれ追究したものである．なお，ここではマッシブな変態と結晶化などの凝固の在り方に関係する過冷却の状態，および溶質の再分配に関わる初期組成の状態図上での位置づけが重要なポイントとなる．

5.2 実験装置と方法

5.2.1 マクロ観察

マクロ凝固を実験観察するための装置の概要を図5.1に示す。装置は、鋳型、冷却系、観察系、および制御・測定系で構成されている。主要部となる鋳型は、可視化のため側面を石英ガラス製とした直径10mm、高さ40mmの円筒であり、冷却面となる底部は銅製とした。試料と接する底部面は、不均一核生成を抑制し過冷却度をおおきくするため鏡面仕上げが施された。

試料には、比較的低融点で取り扱いが容易であるPb-Sn合金を使用し、観察の容易さからSn側で固溶体をもつ純Sn(純度6N)、Sn-10wt%Pb、Sn-20wt%Pb、Sn-30wt%Pb合金が供試された。凝固実験において、試料長手方向の温度分布および冷却速度が、冷却板内と石英管の外壁に3mm間隔で5点に設置された直径0.2mmのクロメル-アルメル熱電対を用いて測定され、それらのデータはペンレコーダーとデータロガーに取り込まれた。凝固前線の移動および界面の様相は、ファイバースコープを用いてビデオ観察された。また、凝固後の試料は成長方向断面に切り出され、金属顕微鏡により組織が観察された。

5.2.2 ミクロ観察

マクロ観察用の実験装置を用い、Sn-5wt%B_i、Sn-10wt%B_i、Sn-30wt%B_i、Sn-55wt%B_iを試料として供試し凝固実験を行った。凝固後の試料は、金属顕微鏡による組織観察の後、EPMAにて結晶中心軸上と結晶間隙部の点分析、および結晶間方向の線分析を行い、併せて反射電子像での組織のポラロイド撮影も行った。

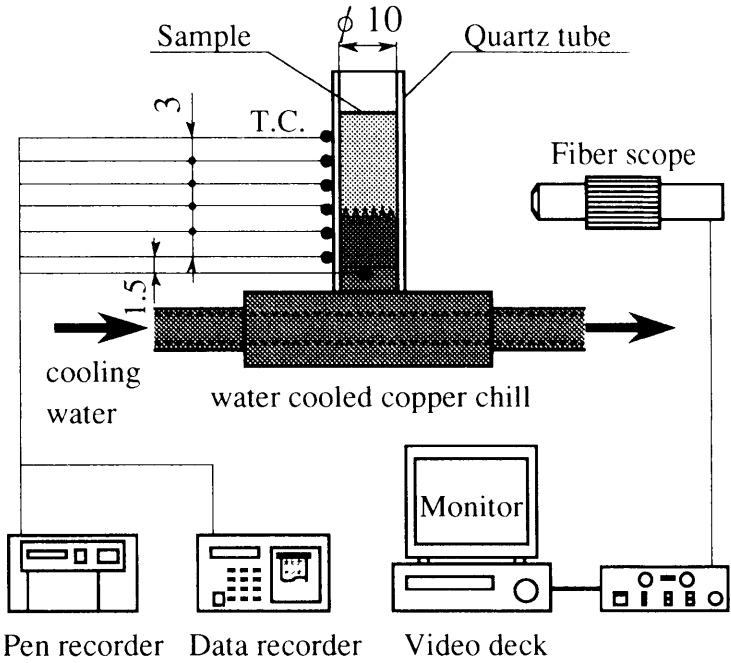


図5.1 実験装置概要

5.3 結果と考察

5.3.1 結晶の自由成長

観察によって得られた凝固組織を、10wt%Pbを例に図5.2に示す。凝固は写真の左から右に進行したものであり、(a)の壁面での微細粒状晶は凝固が壁面核生成で開始したことを示している。(b)は初期の過冷却域に相当する凝固組織であり、白色のSnリッチの固溶体が高次アームを持たずスリムなセルラー組織として自由成長している。結晶の間隔は約10~20 μm と微細であり、粒界には凝固によって再分配されたPb組成が集中している。(c)は過冷却域を越えた部分での組織であり、セルラーとデンドライトが混在し、デンドライトの2次アームが隣接するセルラーの成長を抑止する様子が見られる。

図5.3(a)は冷却壁温度の経時変化、(b)は凝固が開始する直前の試料内の温度分布、(c)は凝固前線の経時変化より求めた凝固速度の結果を示したものである。過冷却の状態は(b)の斜線部で示されるが、それは各Pb組成の実験に対して、壁面での最大過冷却度が純Snの約25 $^{\circ}\text{C}$ から30wt%Pbの40 $^{\circ}\text{C}$ の巾で、また過冷却域は $x=1\sim 14\text{mm}$ の範囲で現れている。

以上の結果より、過冷却凝固は約10 $^{\circ}\text{C}$ の再熱(recalcescence)を伴い壁面より開始していることが判る。凝固の速度は初めの大きな値が急激に低下し、その後はほぼ一定の小さな値を維持している。図5.3(b)と(c)との対比により、初期における凝固は過冷却場での凝固、即ち結晶の自由成長であると推測される。20wt%の場合を例にとると、壁面での核生成に次いで結晶が現われ、約2秒間にわたって過冷却域で3mm程度自由成長する。水溶液の凝固では、これは1st stageに相当し、次いで緩和あるいは待ち過程としての2nd stageが現われ、最終的に平衡凝固の3rd stageへ移行する。本実験では、1st stage終了時に凝固前線は一旦停止しているようにも見えるが、2nd stageの出現は明確ではなく、待ち時間がなく平衡凝固に移行するようである。

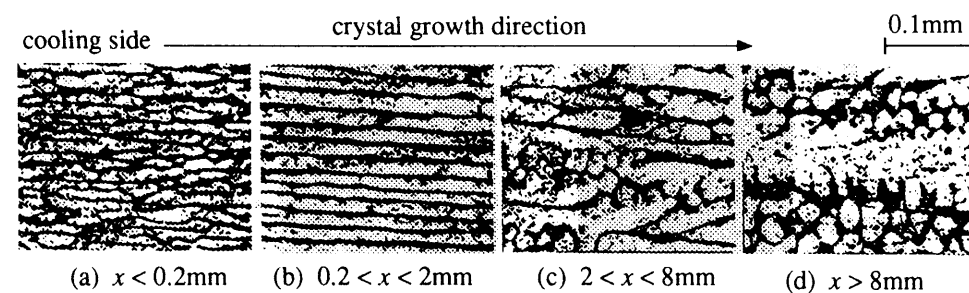
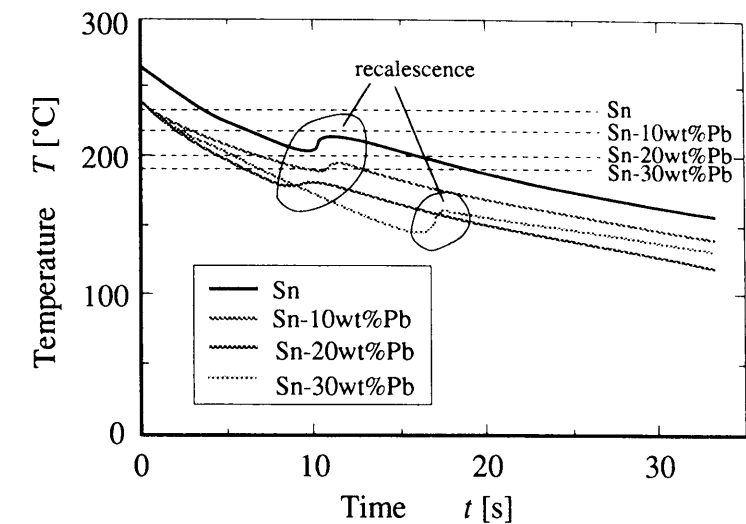
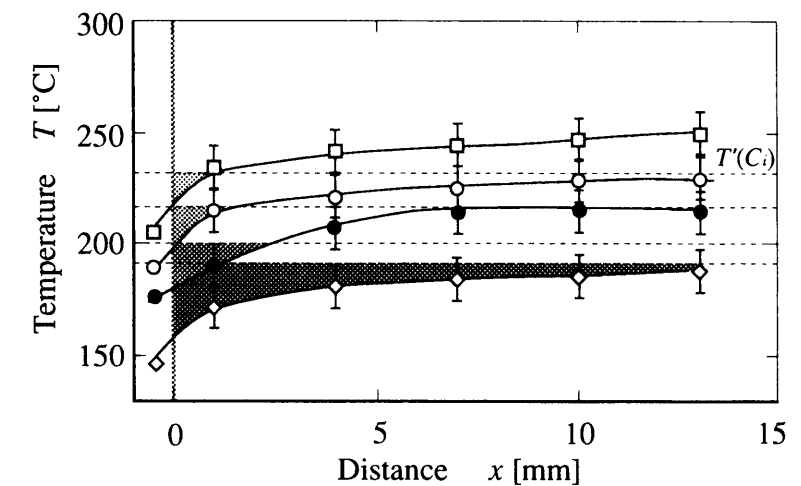


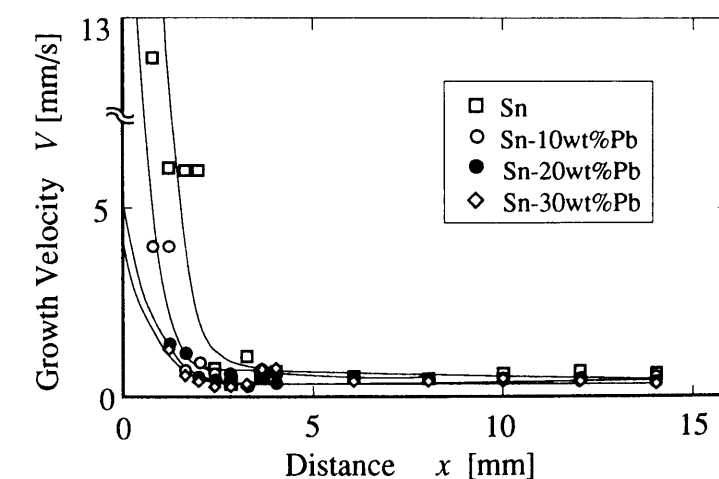
図5.2 凝固のミクロ組織 ($C_i = 10\text{wt}\%\text{Pb}$)



(a) 冷却壁温度の経時変化



(b) 凝固開始直前の試料内温度分布



(c) 凝固前線の成長速度

図5.3 過冷却凝固の諸結果

図5.4に結晶の自由成長速度 V と過冷却度 ΔT の関係を、Pbの(初期)組成 C_i をパラメータとして示す。実線は、一様な過冷却場に対するLKTモデル^(5.3)を非一様場に拡張して計算した結果である。これより、結晶の成長速度は ΔT が大きいほど、また C_i が小さいほど大きく、局所性を含めて過冷却度と溶質濃度に強く依存することが判る。計算結果は溶質濃度が小さい場合には若干低めの速度となっている。これは、 C_i と V の関係において V が低濃度側で極大値をとる傾向があり、従って V に対する C_i のずれの影響が増幅されて現われたためと考えられる。

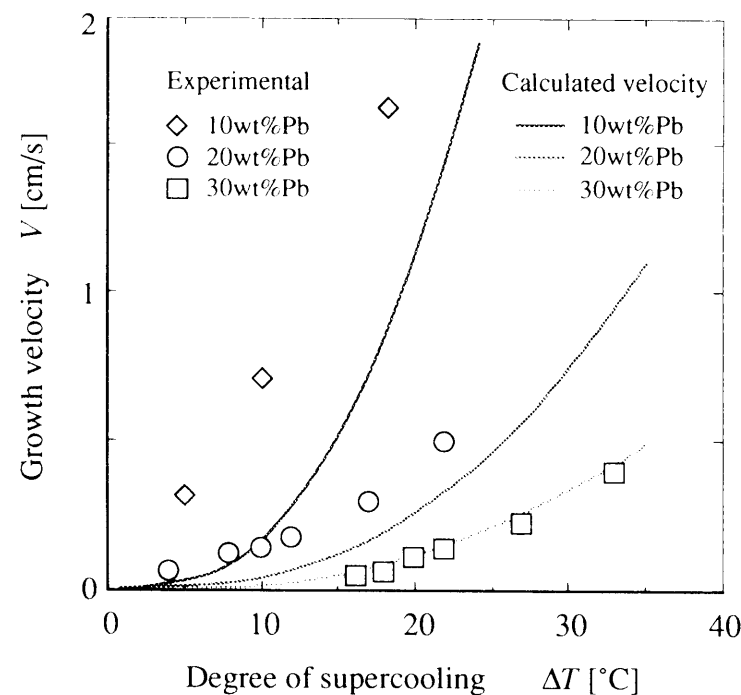


図5.4 結晶の成長速度

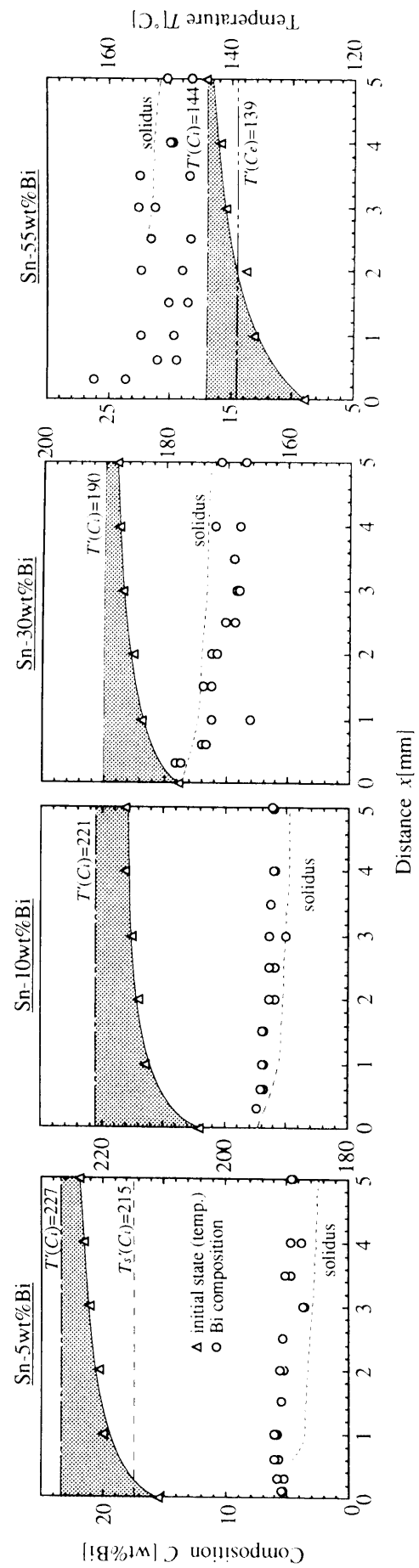
5.3.2 ミクロ凝固

過冷却状態から形成される凝固層のミクロ組織および組成の分布を、結晶が自由成長しそのあと壁面冷却により肥大化する過程を中心に述べる。図5.5(a)は、Sn-5wt%Bi, Sn-10wt%Bi, Sn-30wt%Bi, Sn-55wt%Biを供試した凝固実験において、EPMAの成分分析によって得られた結晶の中心軸上でのBi濃度の結果であり、(b)はそれを状態図上に示したものである。図5.6は、Sn-30wt%Biの凝固組織(進行方向)の金属顕微鏡写真、ならびにSEMによる反射電子像の写真とその分析結果である。

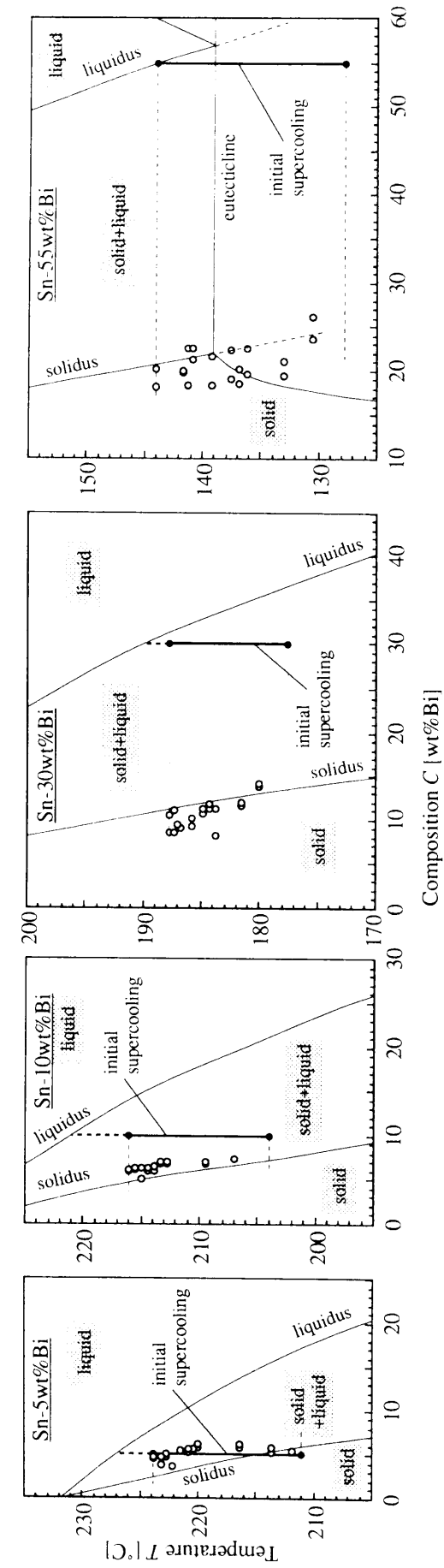
Sn-30wt%Biを例にとれば、金属顕微鏡の写真では壁面近傍の粒状組織がSnリッチ(白色)のセル組織となり、壁面から1~2mm離れた位置では二次アームの誘起を伴うデンドライト組織へと移行している様子が判る。反射電子像の結果ではミクロ性はより明確に説明される。Snリッチの α 相(黒い部分)とBiリッチの β 相からなる結晶がセル状からデンドライト状へと凝固進行方向に形態変化し、また、白い互層の共晶組織(分析値は55~63wt%Bi)を介する結晶の間隔は次第に大きくなっている。図5.6(b)右図の線分析結果および図5.7の25wt%Biに対して定量化した結果は、Bi濃度は結晶中心では僅かなピークをもつものの結晶側部まで増大するスパン方向の周期性や、結晶中心軸上での濃度の結晶成長方向への減少など、より高度な情報を含んで前述の結晶形成の過程を裏付ける。なお、図5.5では結晶の中心軸上の濃度が固相線とはほぼ一致して分布しており、これより結晶の自由成長は核生成のあと過冷却場の温度(ΔT)に対応した局所平衡のもとで進行していることが判る。以下に、初期組成の異なる場合の凝固について概説する。

5wt%Biの場合、結晶の中心軸上の濃度は壁面から1mmあたりの位置まではほぼ初期組成の値を維持し、そのあと徐々に固相線に沿って減少している。壁面近傍では、固相線を下回る過冷却状態のためマッシブな凝固が生じたと考えられるが、ミクロ観察でもこのマッシブ凝固とそれに続くセル状の凝固が観察された。なお、高次アームの誘起は見られなかった。

10wt%Biの場合についても、結晶中心軸上の濃度は固相線を若干上回るが、他の場合と同様な傾向を示す。観察では、壁面から少し離れた位置からセル組織が現われ、それらは高次アームを持たずに凝固進行方向に太っていき、やがてそれらが接触した粒界が現われる。結晶間に共晶らしき相が現われることがあるが、これはコアリング

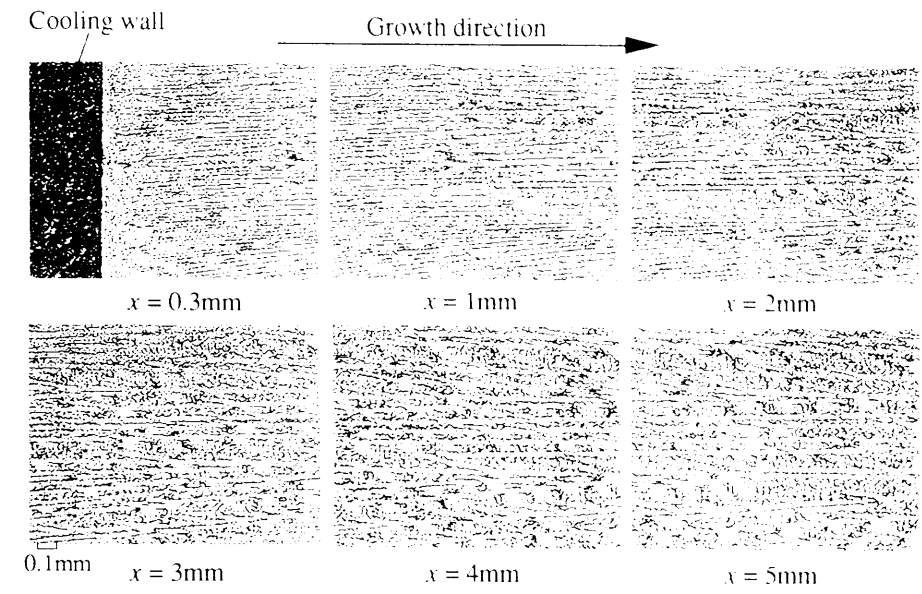


(a) 結晶軸方向の分布

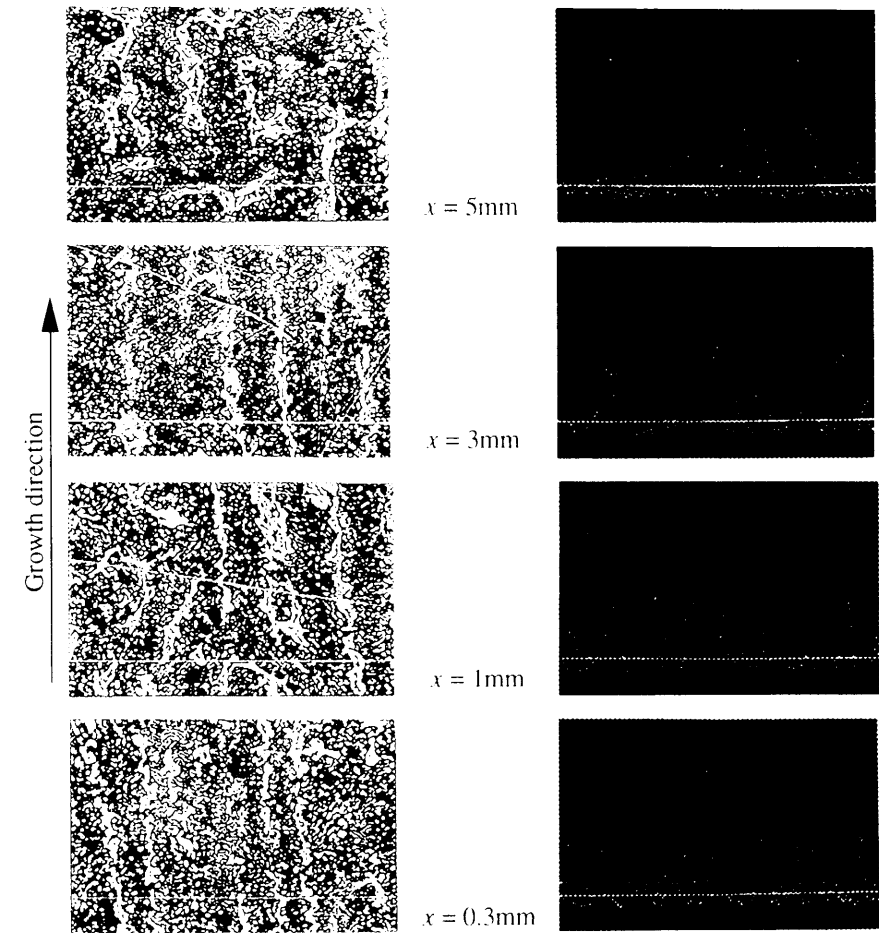


(b) 状態図上での分布

図5.5 凝固開始時の過冷却状態と結晶中心軸上のBi濃度



(a) 凝固組織（進行方向）の金属顕微鏡写真



(b) SEMによる反射電子像の写真と分析結果

図5.6 ミクロ組織と成分分析結果 ($C = 30\text{wt}\% \text{Bi}$)

によるものと考えられる。結晶半径方向の濃度分布は壁面近傍では見られず、約1.5mm離れた位置から結晶側部が高くなる周期性をもつようになる。以上のことは、初期組成が固相線に近く溶質の排出が小さいため、結晶組成の半径方向特性が顕在化しなかったこと、また、自由成長したあとの結晶間で残存する融液の凝固が共晶温度以下に持ち込まれなかったものと言える。

55wt%Biの場合は、過冷温度が壁面からかなりの領域で共晶温度を下回る状態からの凝固となる。従って、図5.5(b)の状態図には、固相線と液相線をそれぞれ共晶温度以下に延長線した準安定曲線を加えた。線分析結果では、結晶中心軸上のBi濃度にはかなりのばらつきがあるが、固相線ならびに準安定固相線にはほぼ一致していると見なすことができる。結晶の半径方向には、中心から側部にかけて濃度が増加し、結晶間では60～67wt%Biの共晶組成の値を示した。ミクロ観察では、3次の高次アームをもった細い骨組のデンドライト組織として、結晶が壁面付近から発達している様相が捉えられた。即ち、55wt%Biの凝固では、初期組成と固相線との大きな差が結晶側部に強い不安定(組成的)をもたらし、これがデンドライト組織の形態変化となって現れたものと言える。

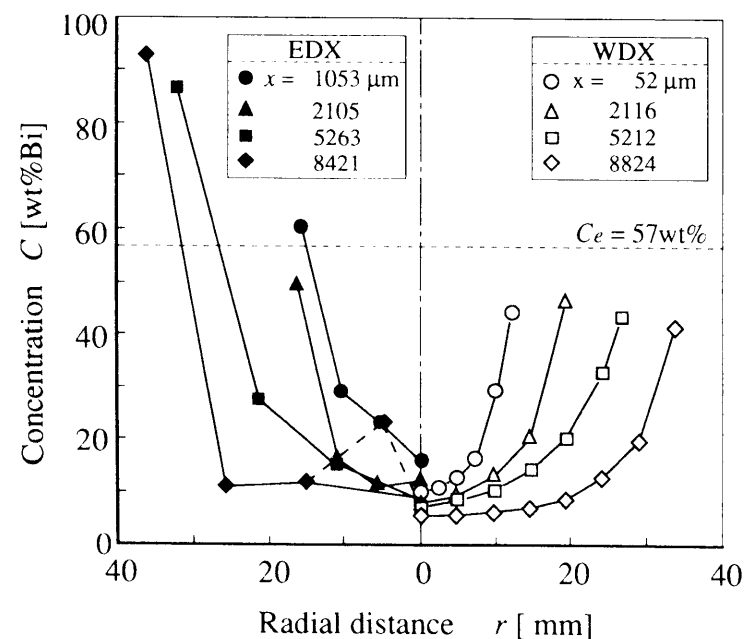


図5.7 半径方向の組成分布 ($C_i=25\text{wt}\%\text{Bi}$)

5.3.3 ミクロ性の発現機構

前節の結果をもとに、過冷却を伴う合金融液凝固における組織と組成のミクロ性発現の機構について考察する。図5.8(a)は過冷却状態からの結晶の自由成長と場の再熱、それに続く壁面冷却による結晶の肥大化と温度の降下を示したものである。また、図5.8(b)は初期の組成と過冷却に対して組み込まれる結晶中心軸上の組成の分布を、(c)は自由成長と肥大化を通して現れるその変化をそれぞれ示す。両者を合わせると、結晶の成長と組成の分布は図5.9のようになる。これらを参考としてミクロ性発現の機構をまとめると次のようになる。

- 1) 過冷却の状態が液相線と固相線、あるいはそれらの延長線の間にある場合(例えば、図5.8(b)の L_3L_3')、壁面核生成のあと、結晶は過冷却温度場に対応する両曲線に沿って自由成長する。
- 2) 過冷却状態が固相線より低い領域では、凝固は初期組成を維持したマッシュ的な変態となり、液相線と固相線の間に入った時点で結晶を形成する。従って、結晶中心軸上の組成は初期状態に対応して陽的に決まる。
- 3) 結晶の半径方向の組成は、自由成長の過程では再熱による温度上昇のため中心軸上の値から固相線に沿って減少し、壁面冷却による肥大化が温度降下のもとで進行すると、再び結晶側部まで増大する。初期組成が結晶半径方向に取り込まれない場合には、結晶間に共晶組織が形成され、そうでない場合は単なる粒界となる。
- 4) 再熱と再溶質により結晶間の融液に組成的不安定が生じ、それが崩壊すると高次アームが形成される。従って、初期値と固相線との濃度差が大きいくほど、また壁面から離れた過冷却域ほど、デンドライト組成を形成し易く、また、そうでない場合には、溶質が組み込まれるなど、半径方向にミクロ性の強い結晶となる。

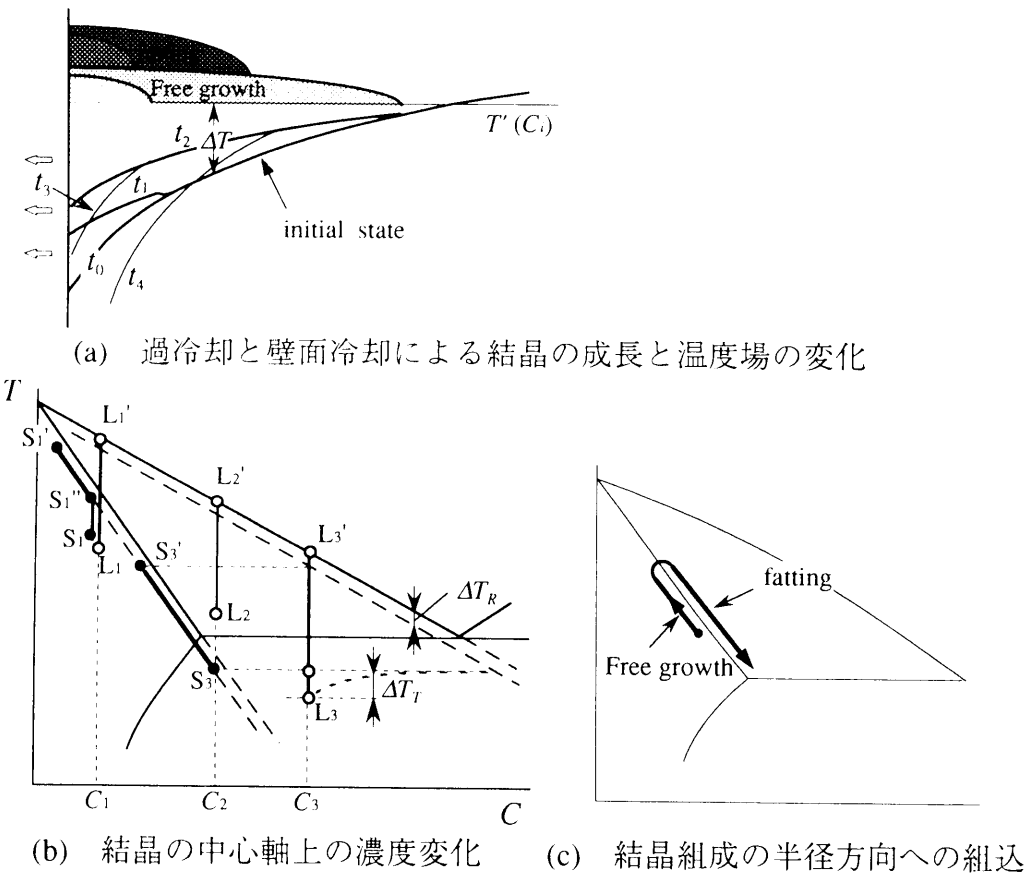


図5.8 結晶の組成分布

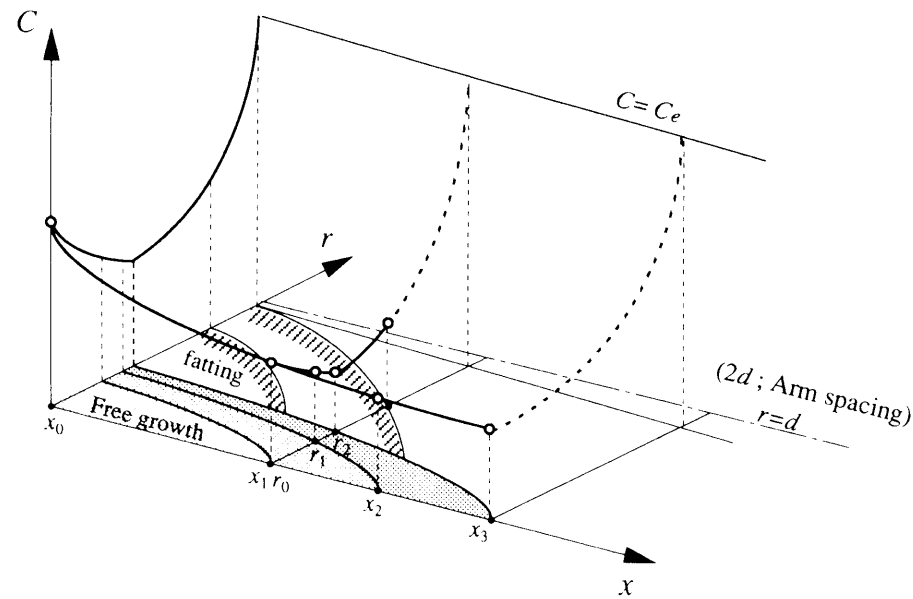


図5.9 結晶への組成組込のマイクロ機構

5.4 結 言

過冷却を伴う合金融液の凝固を対象として、Pb-Sn系、およびBi-Sn系の合金融液を供試した凝固実験を行い、マクロな観察とEPMAを用いた反射電子像撮影と成分分析を行った結果、以下の結論を得た。

- (1)凝固の過程は結晶の自由成長により始まるが、水溶液のような待ち過程の出現はなく、待ち時間がないまま平衡凝固に移行することが明らかとなった。
- (2)水溶液の場合と同様に、結晶の自由成長は初期の過冷却度と組成に依存し、その成長速度は一樣場での単体結晶の成長理論が概ね適用できる。
- (3)結晶形態は、初期の過冷却度や組成により、セル、デンドライト、あるいは粒状晶と変化する。
- (4)結晶の組成は、初期状態（過冷却度、組成）に対応して結晶中心軸方向、結晶半径方向に分布をもつことが示された。
- (5)組織や組成のミクロ性の発現機構が、定性的に説明された。

第 6 章 過冷却を伴う融液凝固の速度論

6.1 緒 言

第3章および第4章において、主として塩化ナトリウム水溶液を供試したシミュレーション実験により、一次元、ならびに凝固とともに空間域が縮小する二次元場における過冷却凝固を明らかにした。さらに、第5章では合金融液の過冷却凝固におけるミクロ性の議論が行われた。

本章は、以上の実験で得られた知見をもとに、従来の単なる移動境界問題としてではなく、凝固層の組成・構造にまで立ち入ったミクロ伝熱論を展開する。本章での理論的な取り扱いを、従来の代表的な研究と対応づけて表6.1に示す。まず、竹下⁽⁶⁻¹⁾は、準定常凝固を対象とする従来型の三領域での相変化熱伝導に溶質拡散を加えたマクロな問題として取り扱っている。宮田ら⁽⁶⁻²⁾は一方向凝固を、Liptonら⁽⁶⁻³⁾、Langer⁽⁶⁻⁴⁾ら、そして小林⁽⁶⁻⁵⁾は一様場での過冷却凝固をそれぞれ対象として、結晶成長に焦点を絞り、一部高次アームの発生などを含めたミクロな問題として取り扱っているが、より一般性のある凝固伝熱を議論するためには、ミクロ・マクロを連成した取り扱いが必要である。

本章では、まず、非一様な過冷却場で発現されるミクロ性について議論し、ミクロ・マクロ連結の問題点をサーベイする。そして、表6.1に示すように、(1)結晶の自由成長により過冷却場が瞬時に解消されとした伝熱モデル、(2)結晶成長とその後の肥大化により過冷却が解消されとした凝固モデルを提示し、過冷却を伴う凝固伝熱の新しい取り扱いを示すとともに、本研究が目的とするミクロ伝熱を確立するための基礎を得たものである。

表6.1 従来の解析との比較（デンドライト凝固）

研究者	竹下	宮田・鈴木	Lipton ら	Langer ら	小林	本研究 (1) 6.3節 (2) 6.4節	
凝固様式	壁面冷却	一方向	過冷却	過冷却	過冷却	過冷却・壁面冷却	
対象場	半無限 非一様 一次元	無限 三次元	無限 一様 二次元	無限 一様 二次元	無限 一様 三次元	有限 非一様 一・二次元	
結晶成長		○	○	○	○	○	
結晶数	×	単一	単一	単一	単一	複数	
高次7-4		先端近傍二次	先端近傍二次	側面全域数次(相大化)	質量等価	温度・濃度場	
方程式系		温度・濃度場	温度・濃度場	温度 or 濃度場	温度場、界面運動	断熱的	完全混合
付帯条件		界面の安定性	先端の安定性	界面の安定性	結晶の異方性	先端の安定性	
結晶の肥大化						○	
方程式系	×	×	×	×	×	再熱場の回復 再溶解場の平準化 成長方向温度場 結晶間濃度場 成長方向温度場	
平衡凝固	○	×	×	×	×	○	
方程式系	三領域 温度場 濃度場 (液相)					二・三領域 温度場	

6.2 非一様過冷却場での凝固

6.2.1 ミクロ性発現の機構

前章までの結果をもとに、過冷却を伴う融液凝固におけるミクロ性発現の機構について考察する．共晶点を有する二成分水溶液が過冷却された状態からの凝固を，平衡状態図上での変化として図6.1に示す．まず，壁面近傍の一部が過冷却された図6.1(a)において，(i)は平衡温度にある内部の点から壁面までが過冷却された状態を示し，壁面での不均一核生成に続いて過冷却を駆動力とした結晶の自由成長が開始されると，凝固による潜熱の放出と溶質の排出とにより，状態図の液相線に接近し沿う形で熱力学的不安定が解消される(ii)．なお，水溶液の場合には平衡分配係数 $k_0=0$ であり固相線は存在せず，純粋な氷結晶が形成される．これ以降は熱力学的に安定な平衡凝固の過程となり，壁面冷却に伴う温度降下により液相線に沿って変化し(iii)，壁面温度が共晶温度を下回ると完全固相が出現する(iv)．全域が過冷却された場合の図6.1(b)についても，基本的には図6.1(a)での挙動を全域に拡大することにより説明される．

図6.2は，ミクロ性発現の機構を模式図で示したものであるが，凝固によって溶質が完全に排出される水溶液のような場合には，過冷却場で自由成長する結晶の間隙部では温度と濃度の拡散速度の差により組織的な過冷却が生じやすく，それを要因として自由結晶は図6.2(a)のようなデンドライト結晶となると考えられる．従って，このような場合に取り込まれるミクロ性は，組織・形態が主となる．一方，固相線が存在し分配係数 k_0 が1に近い合金系においては自由成長の際に排出される溶質は極めて少なく，結晶間での組織的過冷は生じないか，あるいは生じてもその度合いは小さいと考えられる．従って，図6.2(b)のような二次以上の高次のアームをもたない結晶群が形成され，取り込まれるミクロ性は組成の分布が主となる．なお，分配係数 k_0 が0から1の範囲にある場合には，第5章の5.3節でも述べたように初期の組成や過冷却の状態により，ミクロ性は組織と組成の両面で発現するものと考えられる．

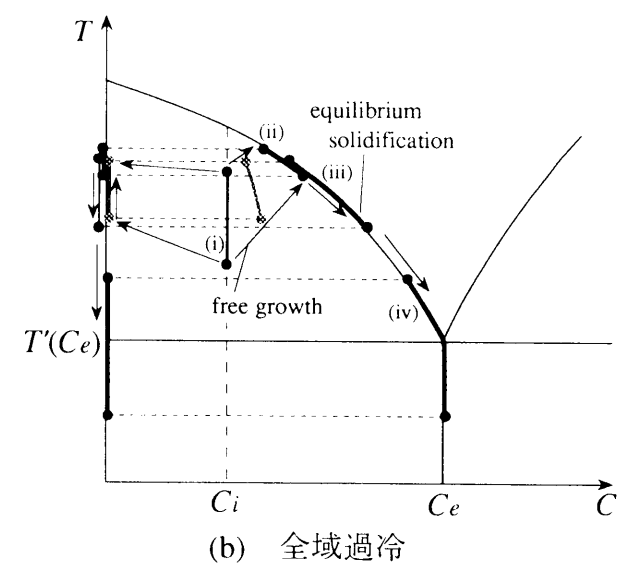
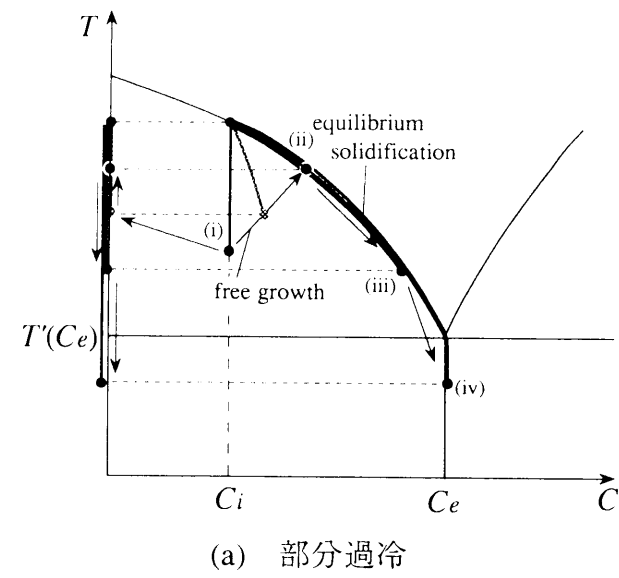


図6.1 過冷却を伴う凝固の状態変化

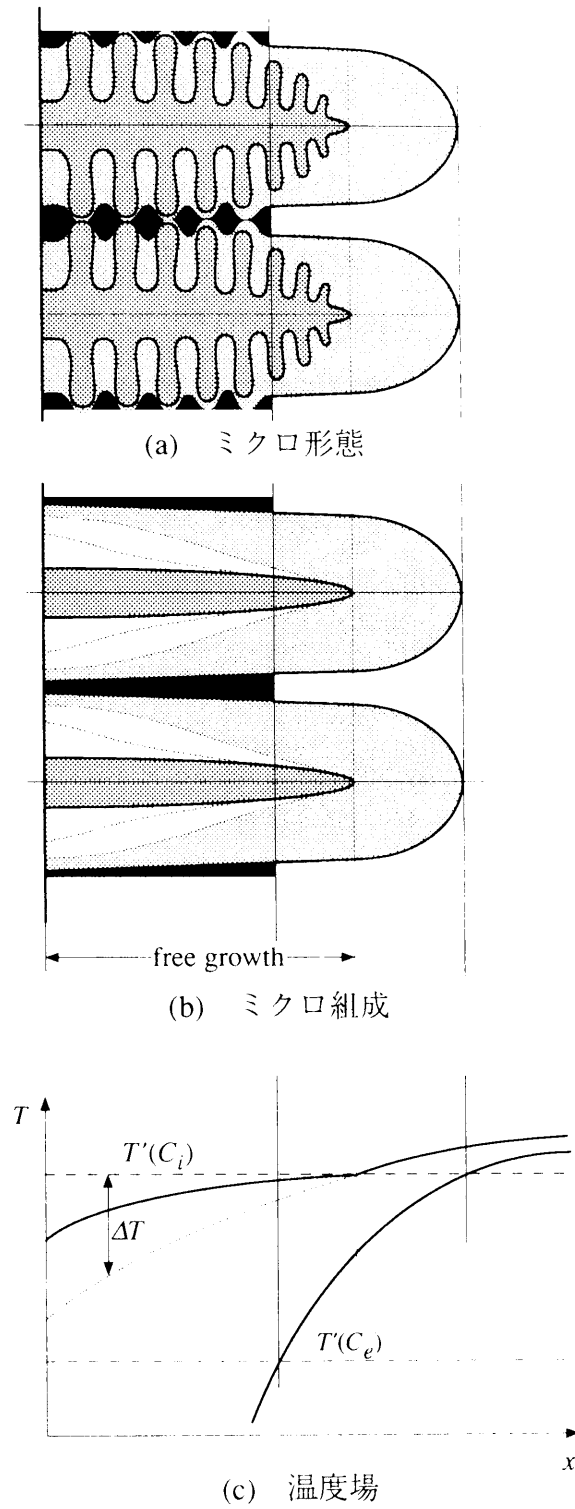


図6.2 ミクロ性発現の機構

6.2.2 ミクロ・マクロ連結の問題点

冷却速度が中位の従来型の材料製造においては非平衡と平衡凝固が継続し、組織や組成の形でのミクロ性が凝固層に取り込まれる。従って、この場合には核生成や結晶成長に始まる凝固の過程、その結果として発現されるミクロ性とその機構などの詳細を、冷却速度や融液試料と関連づけて明らかにする必要がある。即ち、媒体を通して熱や物質がどれだけのよう移動したかではなく、熱や物質の移動によって何が生じたかを問題とすることにより、融液凝固における輸送現象のミクロとマクロの連結が可能となろう。過冷却を伴う融液凝固に対して考えられるミクロ・マクロ連結の問題点を、凝固の各素過程とそこでの輸送現象とを対応づけて図6.3に示す。以下に、過冷却場での凝固の論点をまとめる。

- 1) 壁面不均一核生成（臨界過冷却度と生成核の数密度）……壁面伝熱による過冷却の出現過程（その時点での温度・濃度場）
- 2) 結晶の自由成長（速度と、結晶間隔やアーム・スペースなどを含めた結晶の形態）…
…再熱・再溶質の過程（結晶成長方向の温度場と、結晶間隙部での濃度場およびそこでの熱力学的安定性）
- 3) 結晶の肥大化……伝熱中断場の待ち、緩和過程（壁面伝熱による再熱場の回復と、結晶間隙部での濃度場の平準化による残存過冷却の解消）
- 4) 平衡凝固……準定常伝熱の過程（形成されたmushy域を含む三領域の境界移動と温度変化）

本章では上記1)を既知として、壁面冷却により形成された過冷却の状態を経て進行する凝固を対象に、凝固の各素過程に対する凝固モデルが提示され、図6.3のフローに沿ってミクロ伝熱論が展開される。なお、結晶の肥大化については待ちと緩和過程の二種類が考えられるが、前者の場合は6.3節において、後者の場合は6.4節においてそれぞれ取り扱う。

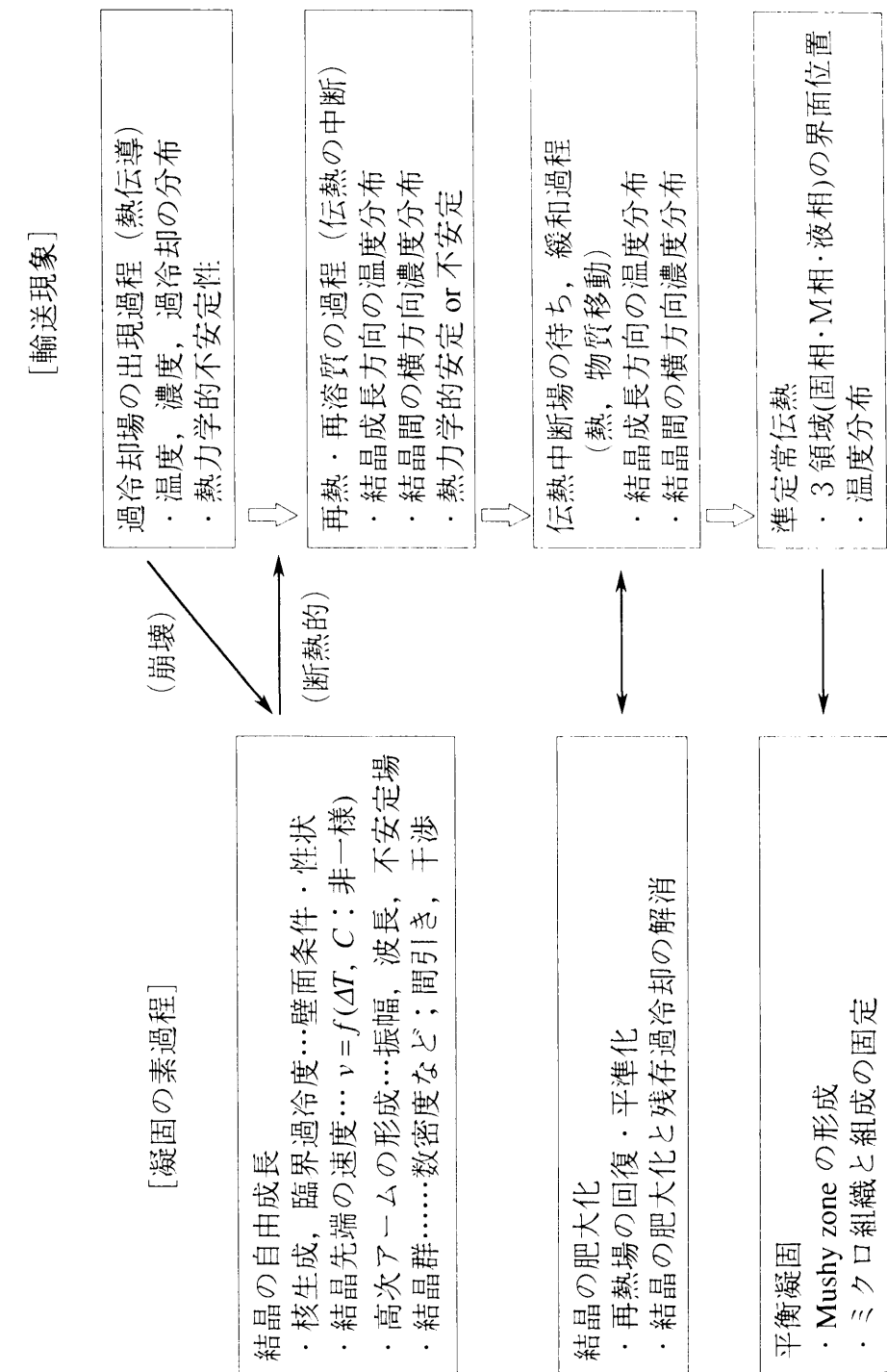


図6.3 ミクロ・マクロ連結の問題点

6.3 断熱的な結晶成長と伝熱支配の凝固

過冷却を伴う複成分融液の凝固過程をモデル化し、それに対する熱伝導の基礎式を提示する。水溶液の場合には、結晶の自由成長の過程はその後の伝熱支配の凝固の過程に比較して急激であり、ここでは、簡単のためにそれを断熱的で瞬時の現象としてモデル化する。

6.3.1 モデル化と解析

(1) 物理モデルと座標系

図6.4に、冷却壁面を原点とした結晶の自由成長の過程(1st stage)に対する物理モデルと座標系（一次元凝固）を示す。過冷却域は壁面近傍の一部($0 \leq x \leq x_i$)に存在し、そこでの結晶の自由成長は断熱的にして瞬時的であり、さらに、それに伴う溶質の排出により濃縮された融液を捕獲した結晶間は、熱力学的に平衡にある。また、そのようにして形成されたmushy域での結晶の形態は、図6.4のようにデンドライト状となるが、ここでは簡単のために、高次のアームについては質量等価として一次アームに含めた形のモデルとする。図6.5に、壁面伝熱による結晶の肥大化の過程(2nd stage)と準定常凝固の過程(3rd stage)に対する物理モデルと座標系を示す。なお、凝固界面位置は $\delta(x)=d \times f(x)$ により、結晶間隔の半分 d と固相率 $f(x)$ とによって反映されることになる。以上の三つのstageからなる凝固過程は、2nd stageについては1st stageを初期条件に、3rd stageについては2nd stage終了時を初期条件とすることにより連結され、しかもmushy域での完全混合（熱力学的平衡）を仮定しているため、純粋に相変化を伴う伝熱問題として取り扱われることになる。全域が過冷却された場合には、図6.4において $x_i=L$ 、図6.5において $x_i(t)=L$ とすることにより、断熱的な1st stageを受けて平衡凝固としての3rd stageが開始されることになる。

解析に際して、以下の仮定を付加する。

- 1) 1st stageは過冷却度 ΔT_c のもとでの壁面不均一核生成に始まり、壁面に垂直で数密度一定の結晶群からなるmushy域を瞬時に形成する。
- 2) 1st stageは断熱的であり、任意の x 位置では一様に再熱され、再熱温度は x 方向のみに分布する。
- 3) 凝固によって溶質は凝固界面に垂直な方向のみに排出される。従って凝固の前線

は初期濃度に対する平衡温度に維持され凝固点降下はない。

4) 凝固による体積変化は無視する。

5) 部分過冷の場合、結晶先端位置 x_i は維持され、温度場が x_i の進展可能な熱的条件となるまで停滞する。

6) 物性値は温度と濃度によらず一定とし、mushy域における値は固相と液相の割合に依存し x 方向に変化する。

次に、二次元凝固に対する物理モデルと座標系を図6.6および図6.7に示す。座標系はセル中心を原点としているが、基本的には一次元の場合と同様となる。ただし、円形セルでは壁面から中心にかけて空間域が縮小するため、凝固界面位置は、 $\delta(r)=d(r) \times f(r)$ により表され、仮定2)は「・・・、任意の r 位置では周方向に一様に再熱され、・・・」となる。

(2) 基礎式と数値解法

表6.2に、一次元凝固における各stageに対する基礎式と、初期および境界条件を示す。添字の l , m , s は、液相, mushy域, および固相に各々対応する。まず、式(6-1)～(6-4)は1st stageの準備過程である過冷却状態を記述する。式(6-6)は壁面温度が式(6-5)の臨界値に達した時点($t=t_1$)での断熱的な凝固による再熱場を規定する。式(6-7)における $f(x)$ は完全混合化された状態での固相率を、 $g(T)$ は温度と濃度が平衡である液相線の関係を示す。2nd stageにおいて、式(6-8)はmushy域の凝固による発熱項を含んだエネルギー収支式であり、式(6-11)と(6-12)は2nd stageの終了の条件を与える。そして、3rd stageにおいては温度場が共晶温度 $T'(C_e)$ を下回ることによって、固相に対する基礎式(6-13)と境界条件式(6-17)～(6-19)が追加される。式(6-16)はmushy域先端の凝固前線を、式(6-19)は共晶固相の移動に対するエネルギー収支を各々規定するものである。以上は部分過冷についてであるが、全域過冷の場合には、2nd stageの全部と3rd stageの液相に関する式を除外することにより、すべての関係式が表示されることになる。

計算においては、1st stageにおける再熱温度 $T_{m1}(x)$ は、壁面での不均一核生成時に与えられる過冷却度 $\Delta T(x)=T'(C_e)-T_{m1}(x)$ に対して、式(6-6), (6-7)を満足する値として求められる。式(6-1), (6-8), (6-13)に対しては差分法を、界面の移動については、固定温度点法^(6.6)を用いて数値計算を行った。物性値は0℃における値を基準として用い、

空間格子間隔 $\Delta x=0.01\text{mm}$ ，時間格子間隔 $\Delta t=1\times 10^{-4}\text{s}$ の条件で計算を行った．mushy域における物性値については，固相率 $f(x)$ を用いて決定される．例えば，熱伝導率 λ_m は，式(6-20)により求めた．なお，液相線を示す $g(T)$ については，10次式により近似した．

次に，二次元凝固における各stageに対する基礎式と，初期および境界条件を表6.3に示す．数値解法を含めて一次元の場合とほぼ同様であり，ここではその詳細を省略する．

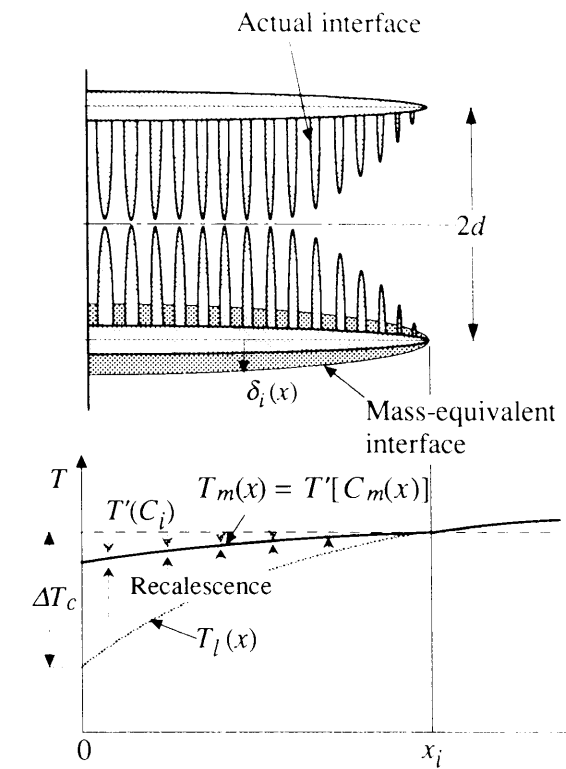


図6.4 物理モデルと座標系 (1st stage)

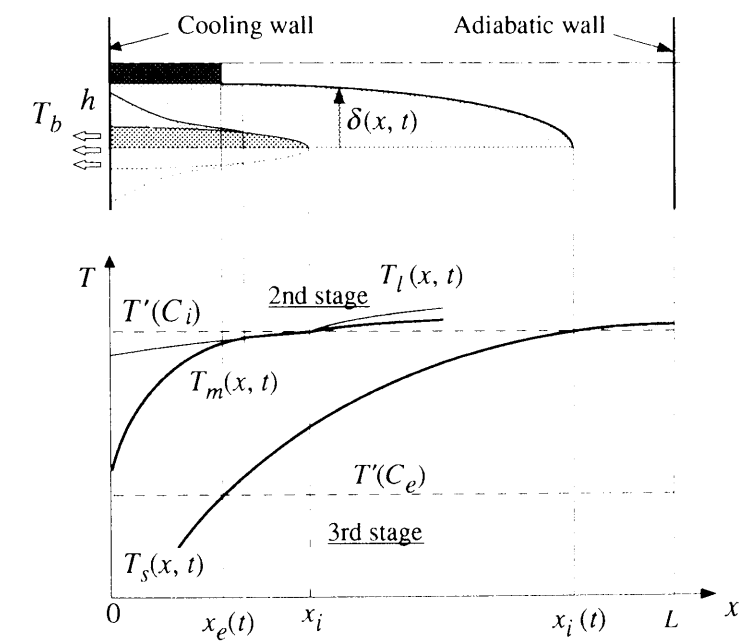


図6.5 物理モデルと座標系 (2nd, 3rd stage)

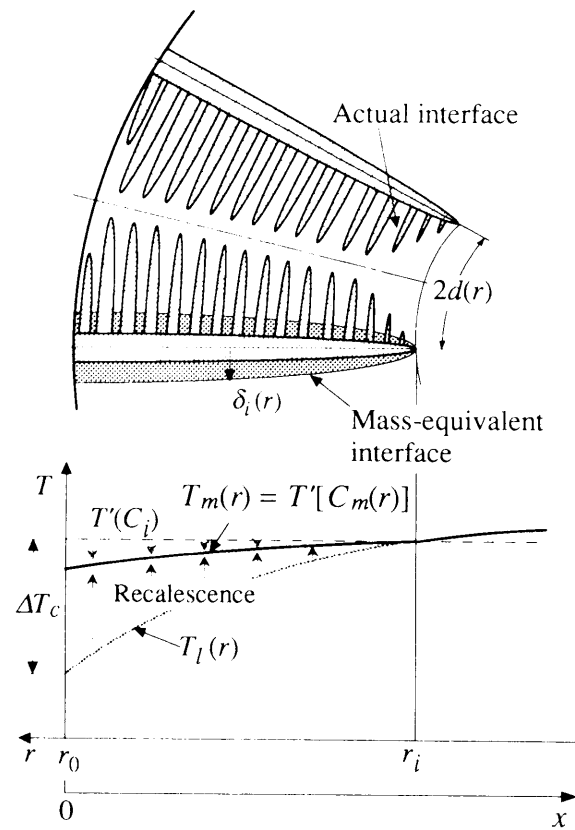


図6.6 物理モデルと座標系 (1st stage)

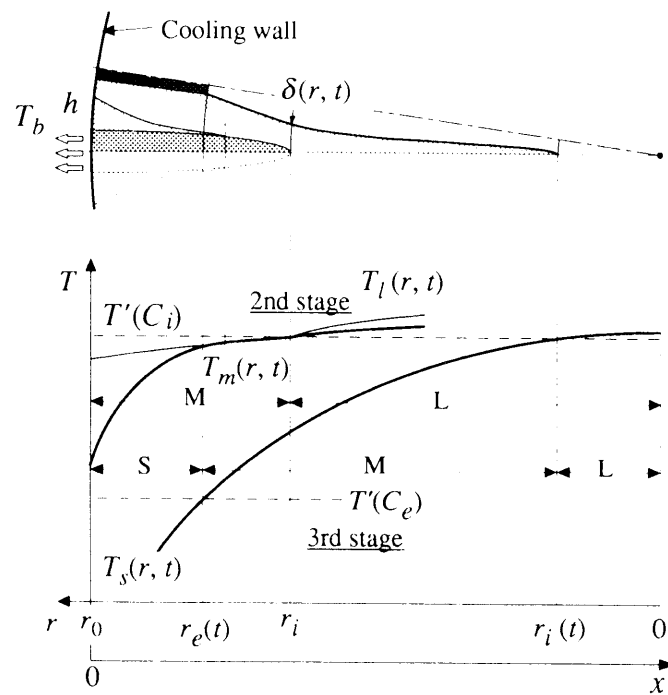


図6.7 物理モデルと座標系 (2nd, 3rd stage)

表6.2 基礎式、および初期・境界条件

	1st stage	2nd stage	3rd stage
Basic eqs.	<p><u>Supercooling</u></p> $(\rho c p)_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \lambda_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (6-1)$	$(\rho c p)_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \lambda_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (6-1)$ $\left\{ (\rho c p)_m - \rho_l L_H \right\} \frac{\partial f(x)}{\partial t} \frac{\partial T_m}{\partial T_m} = \lambda_m \frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (6-8)$ $T_m(0) < T'(C_e) \quad \dots\dots\dots (6-13)$	$(\rho c p)_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \lambda_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (6-1)$ $\left\{ (\rho c p)_m - \rho_l L_H \right\} \frac{\partial f(x)}{\partial t} \frac{\partial T_m}{\partial T_m} = \lambda_m \frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (6-8)$ $T_m(0) < T'(C_e) \quad \dots\dots\dots (6-13)$
i.c.	$t = 0 ; T_l = T_l$ (6-2)	$t = t_1 ; T_l = T_{l1}(x), T_m = T_{m1}(x) \dots\dots\dots (6-9)$	$t = t_2 ; T_l = T_{l2}(x), T_m = T_{m2}(x) \dots\dots\dots (6-14)$
b.c.	$x = 0 ; -\lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial x} = h(T_b - T_l) \quad \dots\dots\dots (6-3)$ $x = L ; \frac{\partial T_l}{\partial x} = 0 \quad \dots\dots\dots (6-4)$	$x = 0 ; -\lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial x} = h(T_b - T_m) \quad \dots\dots\dots (6-10)$ $x = L ; \frac{\partial T_l}{\partial x} = 0 \quad \dots\dots\dots (6-4)$	$x = 0 ; -\lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial x} = h(T_b - T_m) \quad \dots\dots\dots (6-10)$ $x = x_i(t) ; T_l = T_m = T'(C_i) \quad \dots\dots\dots (6-15)$ $\lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial x} - \lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial x} = 0 \quad \dots\dots\dots (6-16)$ $x = L ; \frac{\partial T_l}{\partial x} = 0 \quad \dots\dots\dots (6-4)$
etc	<p><u>Free growth</u></p> $t = t_1 ; T_l = T_{l1}(x) \quad \dots\dots\dots (6-5)$ $\left\{ \begin{array}{l} x \leq x_i ; T_{l1}(x) \leq T'(C_i) \\ x = 0 ; T_{l1} = T'(C_i) - \Delta T_c \end{array} \right.$ $(\rho c p)_l \{ T'(C_i) - T_{l1}(x) \} =$ $(\rho c p)_l \{ T'(C_i) - T_{m1}(x) \} \{ 1 - f(x) \}$ $+ (\rho c p)_s \{ T'(C_i) - T_{m1}(x) \} f(x) + \rho_l L_H f(x) \quad \dots\dots\dots (6-6)$ $f(x) = 1 - \frac{C_i}{C(x)} = 1 - \frac{C_i}{g[T_{m1}(x)]} \quad \dots\dots\dots (6-7)$	<p><u>2nd stage's terminal</u></p> $t = t_2 ; \lambda_m \left(\frac{\partial T_{m2}}{\partial x} \right)_{x_i} - \lambda_l \left(\frac{\partial T_{l2}}{\partial x} \right)_{x_i} < 0 \quad \dots\dots\dots (6-11)$ $T(x_i) \leq T'(C_i) \quad \dots\dots\dots (6-12)$	$T_m(0) < T'(C_e) \quad \dots\dots\dots (6-17)$ $x = 0 ; -\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} = h(T_b - T_s) \quad \dots\dots\dots (6-18)$ $x = x_e(t) ; T_m = T_s = T'(C_e) \quad \dots\dots\dots (6-19)$ $\frac{dx_e}{dt} = \frac{1}{\rho_l L_H (1 - f_e)} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - \lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) \quad \dots\dots\dots (6-20)$

表6.3 基礎式, および初期・境界条件

	1st stage	2nd stage	3rd stage
Basic eqs.	<u>Supercooling</u> $(\rho c_p)_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \lambda_l \left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_l}{\partial r} \right) \dots\dots (6-21)$	$(\rho c_p)_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \lambda_l \left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_l}{\partial r} \right) \dots\dots (6-26)$ $\left\{ (\rho c_p)_m - \rho_l L_{Hl} \frac{\partial f(r)}{\partial t} \right\} \frac{\partial T_m}{\partial t} = \lambda_m \left(\frac{\partial^2 T_m}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_m}{\partial r} \right) \dots\dots (6-28)$	$(\rho c_p)_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \lambda_l \left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_l}{\partial r} \right) \dots\dots (6-21)$ $\left\{ (\rho c_p)_m - \rho_l L_{Hl} \frac{\partial f(r)}{\partial t} \right\} \frac{\partial T_m}{\partial t} = \lambda_m \left(\frac{\partial^2 T_m}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_m}{\partial r} \right) \dots\dots (6-28)$ $T_m(r_0) < T'(C_e)$ $(\rho c_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_s \left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \dots\dots (6-33)$
i.c.	$t = 0 ; T_l = T_i \dots\dots (6-22)$	$t = t_1 ; T_l = T_{l1}(r), T_m = T_{m1}(r) \dots\dots (6-29)$	$t = t_2 ; T_l = T_{l2}(r), T_m = T_{m2}(r) \dots\dots (6-34)$
b.c.	$r = 0 ; \frac{\partial T_l}{\partial r} = 0 \dots\dots (6-23)$ $r = r_0 ; -\lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial r} = h(T_b - T_l) \dots\dots (6-24)$	$r = 0 ; \frac{\partial T_l}{\partial r} = 0 \dots\dots (6-23)$ $r = r_0 ; -\lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial r} = h(T_b - T_m) \dots\dots (6-30)$	$r = 0 ; \frac{\partial T_l}{\partial r} = 0 \dots\dots (6-23)$ $r = r_l(t) ; T_l = T_m = T'(C_i) \dots\dots (6-35)$ $\lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial r} - \lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial r} = 0 \dots\dots (6-36)$ $r = r_0 ; -\lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial r} = h(T_b - T_m) \dots\dots (6-30)$ $T_m(r_0) < T'(C_e)$ $r = r_e(t) ; T_m = T_s = T'(C_e) \dots\dots (6-37)$ $\frac{dr_e}{dt} = \frac{1}{\rho_l L_{Hl}(1-f_e)} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r} - \lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial r} \right) \dots\dots (6-38)$ $r = r_0 ; -\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r} = h(T_b - T_s) \dots\dots (6-39)$
etc	<u>Free growth</u> $t = t_1 ; T_l = T_{l1}(r) \dots\dots (6-25)$ $[r \geq r_i ; T_{l1}(r) \leq T'(C_i)$ $r = r_0 ; T_{l1} = T'(C_i) - \Delta T_c]$ $(\rho c_p)_l \{ T'(C_i) - T_{l1}(r) \} =$ $(\rho c_p)_l \{ T'(C_i) - T_{m1}(r) \} \{ 1 - f(r) \}$ $+ (\rho c_p)_s \{ T'(C_i) - T_{m1}(r) \} f(r) + \rho_l L_{Hl} f(r) \dots\dots (6-26)$ $f(r) = 1 - \frac{C_i}{C(r)} = 1 - \frac{C_i}{g[T_m(r)]} \dots\dots (6-27)$	<u>2nd stage's terminal</u> $t = t_2 ; \lambda_m \left(\frac{\partial T_m}{\partial r} \right)_{r_i} - \lambda_l \left(\frac{\partial T_l}{\partial r} \right)_{r_i} < 0 \dots\dots (6-31)$ $T(r_i) \leq T'(C_i) \dots\dots (6-32)$	

6.3.2 結果と考察

(1)一次元凝固

図6.8(a)にセル内温度, (b)に結晶の先端, 結晶の肥大化, mushy域の前線位置などの経時変化に対する解析結果の一例を, 実験結果と対比のもとで示す. 計算は, 実験結果とほぼ同様の過冷却状態となるように, 初期濃度 $C_i=2\text{wt}\%$, 初期温度 $T_i=4^\circ\text{C}$, 壁面熱伝達率 $h=2000\text{W/m}^2\text{K}$, 作動流体温度 $T_b=-30^\circ\text{C}$ 一定の条件で行った. そして, 壁面から2mmまでの領域が部分的に過冷却され, 壁面温度が $T=\text{約}-10^\circ\text{C}$ となった時点で不均一核生成により過冷却が解除されるとした. 図より明らかなように, 壁面温度($x=0\text{mm}$)の降下など両者は比較的良好に一致しているが, 結晶の肥大化が停滞している先端部に到達する時間(2nd stageの終了)についてみると, 実験では $t=\text{約}20\text{s}$ であるのに対して, 計算では $t=30\text{s}$ と遅くなっている. しかしながら, 結晶の肥大化や平衡凝固過程でのmushy域先端(η_2), および完全固相の成長(η_3)などは, 定性的によく一致していると言える.

図6.9は, 壁面での結晶間隔を0.2mmとして, 図6.8の結果を(a)凝固界面と(b)幅方向温度分布の経時変化として示したものである. 図より, 1st stageでの断熱的な凝固($t=0\text{s}$)を受けて, 2nd stageでは結晶の肥大化が温度場の降下を伴いながら壁面から先端部にかけて進展しており, やがて準定常場への回復($t=30\text{s}$)とともに先端部の成長が再開され3rd stageへと移行している様子が理解される. その後, 壁面温度が共晶温度 $T'(C_e)$ を下回ると完全固相の成長が壁面側から進展し(例えば, 同図(a)における $t=\text{約}60\text{s}$ の↓), これ以降, 固相, mushy相, および液相の三領域で, 凝固が準定常的に進行している様子が判る.

以上より, ここで提示された凝固モデルが比較的単純であるにも拘わらず, 結晶の自由成長による再熱と, その後の伝熱による温度場の回復の様相や完全凝固に至る過程など定性的によく現しているものと言える.

片側冷却で全域過冷の場合に対する解析結果の一例を, 実験結果と比較して図6.10に示す. 計算は, 部分過冷の場合と同一の初期条件のもと, 実験結果とほぼ同様の過冷却状態となるように, 壁面熱伝達率 $h=1500\text{W/m}^2\text{K}$, 作動流体温度 $T_b=-40^\circ\text{C}$ 一定の条件で行い, 壁面温度が $T=\text{約}-11^\circ\text{C}$ となった時点で1st stageが開始するとしている. 同図(a)の温度場において, 両者は壁面温度($x=0\text{mm}$)の降下については比較的良好に一致し

ているものの、解析結果において中央部近傍($x=4\text{mm}$)および対向壁面($x=10\text{mm}$)では温度降下の開始時期が実験よりも遅くなっている。これについては、計算では結晶（一次アーム）の数密度変化などを考慮していないために、計算による再熱温度が実験よりも高く見積もられていることが要因として挙げられる。同図(b)について、凝固前線位置の変化の傾向などは比較的よく一致していると言えるが、上述の要因のために結晶の肥大化の進展(η_2)については、計算結果の方が遅くなっているのが判る。

図6.11は、図6.9と同様に壁面での結晶間隔を 0.2mm として、図6.10の結果を(a)凝固界面と(b)幅方向温度分布の経時変化として示したものである。1st stageでの再熱($t=0\text{s}$)を受けて、セル内全域を埋め尽くした状態のmushy域において、壁面冷却による温度降下に伴う結晶の根元からの肥大化、ならびに完全固相の進展が徐々に進行している様相が示されている。

以上より、全域過冷の場合にも本モデルの妥当性が窺えるが、1st stageにおける結晶間での高次アームの発生と成長、1st stageが断熱的と見なせない場合の凝固、さらには数密度の変化を考慮した凝固モデルなど、より実証的な理論解析が必要と言える。

(2)二次元凝固

図6.12(a)にセル内温度、(b)に結晶の先端、結晶の肥大化、mushy域の前線位置などの経時変化に対する解析結果の一例を、実験結果と対比のもとで示す。計算は、実験結果とほぼ同様の過冷却状態となるように、初期濃度 $C_i=2\text{wt}\%$ 、初期温度 $T_i=4^\circ\text{C}$ 、壁面熱伝達率 $h=2000\text{W/m}^2\text{K}$ 、作動流体温度 $T_b=-22^\circ\text{C}$ 一定の条件で行った。そして、壁面からの距離 r_0-r が 2.5mm までの領域が部分的に過冷却され、壁面温度が $T=\text{約}-6.8^\circ\text{C}$ となった時点で不均一核生成により過冷却が解除されるとした。同図(a)の温度場においては、壁面からセル中心にかけて両者の間のずれが次第に大きくなっており、同図(b)では2nd stageが $t=\text{約}25\text{s}$ で終了しているのに対して、計算では $t=40\text{s}$ と遅くなっている。また、計算では結晶の肥大化およびmushy域の前線位置の進展(η_2)が実験結果よりも遅くなっているなど、両者の間にはずれが生じているのが判る。これについては、解析の際に設けた諸仮定とともに、温度場の変化を見ても判るように、1st stage後の壁面での伝熱条件が若干ずれていることなどが要因として考えられる。

図6.13は、壁面での結晶間隔を 0.2mm として、図6.12の結果を(a)凝固界面と(b)半径

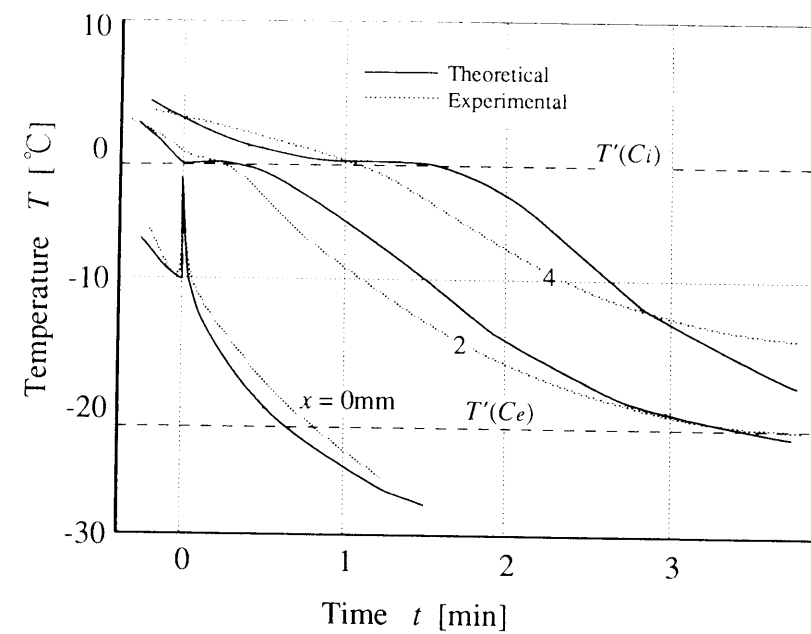
方向温度分布の経時変化として示したものである。図より、1st stageでの断熱的な凝固($t=0\text{s}$)を受けて、2nd stageでは結晶の肥大化が温度場の降下を伴いながら壁面から先端部にかけて進展しており、やがて準定常場への回復とともに先端部の成長が再開され3rd stageへと移行している様子が理解される。その後、mushy域のセル中心への到達($t=\text{約}90\text{s}$)に続いて、壁面温度が共晶温度 $T(C_e)$ を下回ると完全固相の成長が開始($t=\text{約}120\text{s}$)され、その中心への到達により凝固が完了することになる。

以上より、ここで提示された凝固モデルが比較的単純であるにも拘わらず、結晶の自由成長による再熱と、その後の伝熱による温度場の回復の様相や完全凝固に至る過程などを定性的によく現しているものと言える。

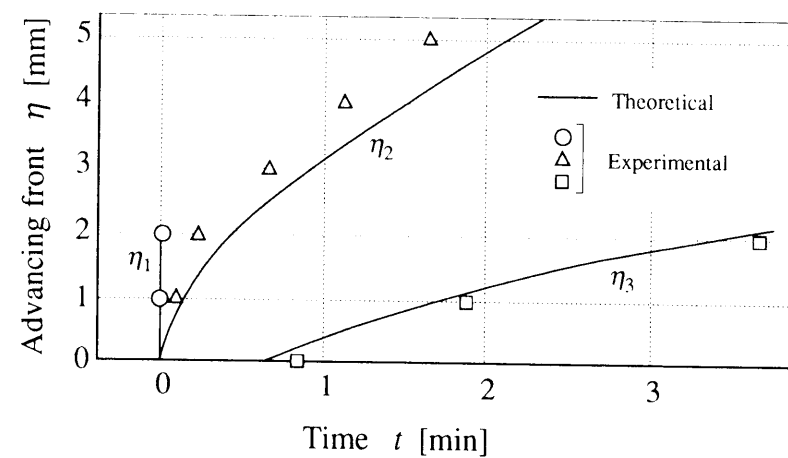
全域過冷の場合に対する解析結果の一例を、実験結果と比較して図6.14に示す。計算は、部分過冷の場合と同一の初期条件のもと、実験結果とほぼ同様の過冷却状態となるように、壁面熱伝達率 $h=700\text{W/m}^2\text{K}$ 、作動流体温度 $T_b=-30^\circ\text{C}$ 一定の条件で行い、壁面温度が $T=\text{約}-11.2^\circ\text{C}$ となった時点で1st stageを開始するとしている。図6.14(a)の温度場においては、計算による再熱温度が実験結果よりも高く、図6.14(b)の凝固状態の経時変化においても両者の間にはずれが生じている。これについても、部分過冷の場合と同様の理由に加えて、計算ではセル中心近傍における結晶数密度変化などを全く考慮していないことが挙げられる。従って、ここでの両者の比較はあくまで参考にとどまる。

図6.15は、壁面での結晶間隔を 0.2mm として、図6.14と同様の条件のもと初期濃度 $C_i=5\text{wt}\%$ とした解析結果を(a)凝固界面と(b)半径方向温度分布の経時変化として示したものである。1st stageでの再熱($t=0\text{s}$)を受けて、セル内全域を埋め尽くした状態のmushy域において、壁面冷却による温度降下に伴う結晶の根元からの肥大化、ならびに完全固相の進展が徐々に進行($t=\text{約}115\text{s}$)し、やがて全域が完全凝固する様相が示されている。

以上より、全域過冷の場合にも本モデルの妥当性が窺えるが、1st stageにおける結晶間での高次アームの発生と成長、1st stageが断熱的と見なせない場合の凝固、さらには数密度の変化を考慮した凝固モデルなど、より実証的な理論解析が必要と言える。

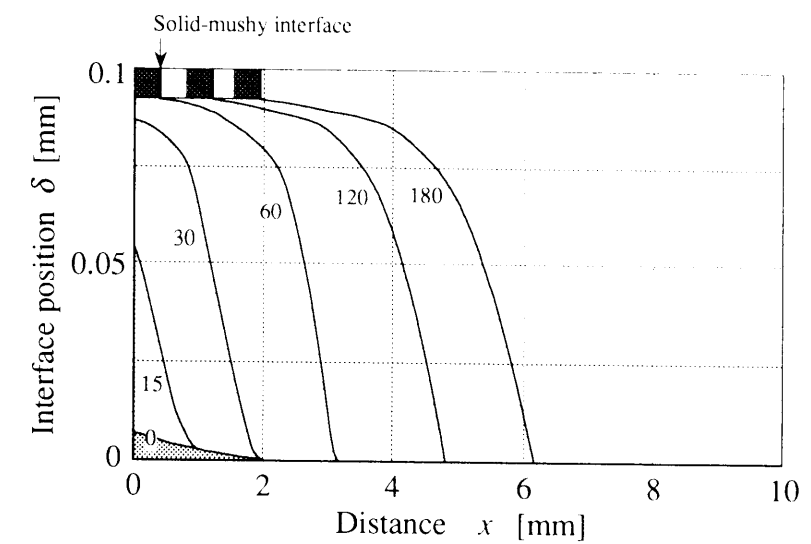


(a) 温度場の経時変化

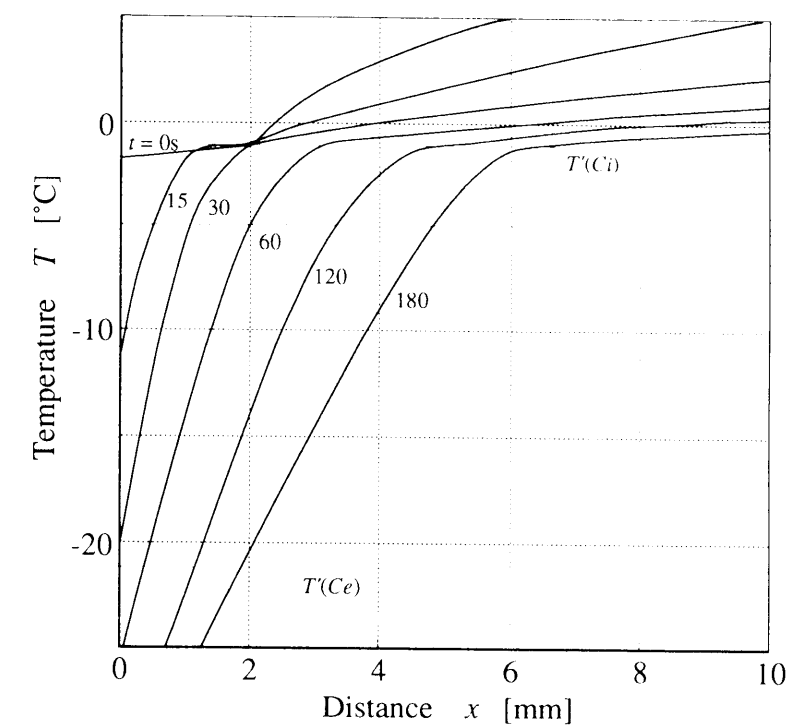


(b) 凝固界面先端位置の経時変化

図6.8 解析結果 (部分過冷, $C_i = 2\text{wt}\%$)

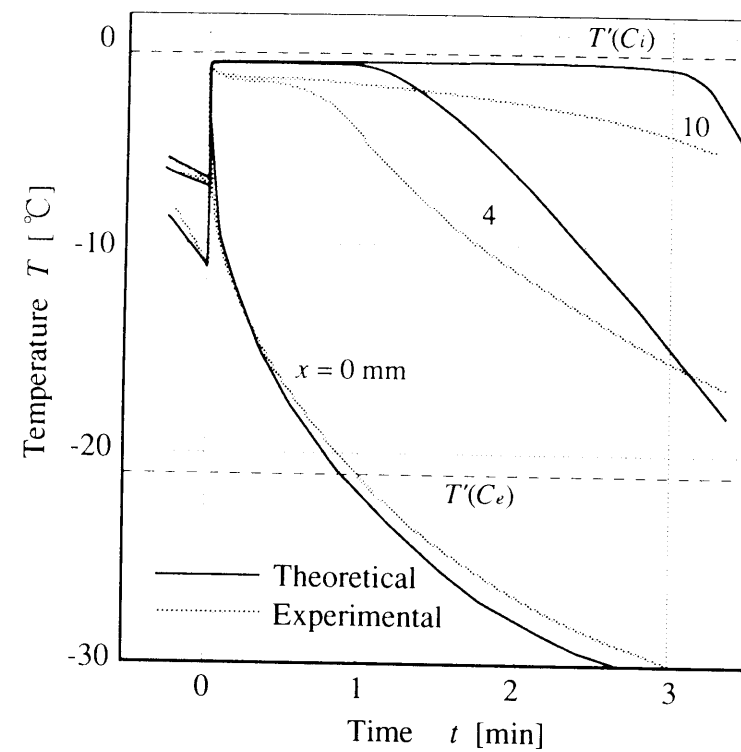


(a) 凝固界面の経時変化

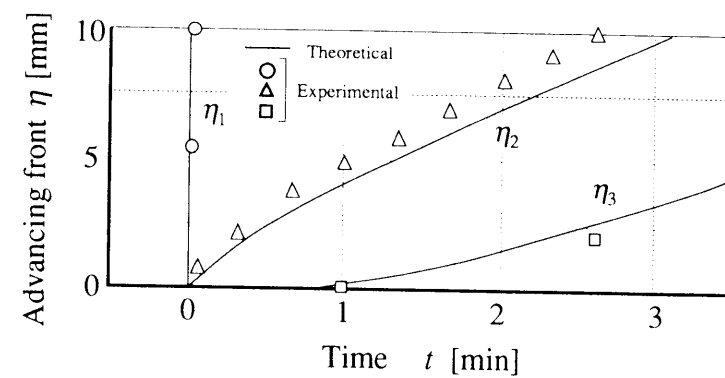


(b) 温度分布の経時変化

図6.9 解析結果 (部分過冷, $C_i = 2\text{wt}\%$)

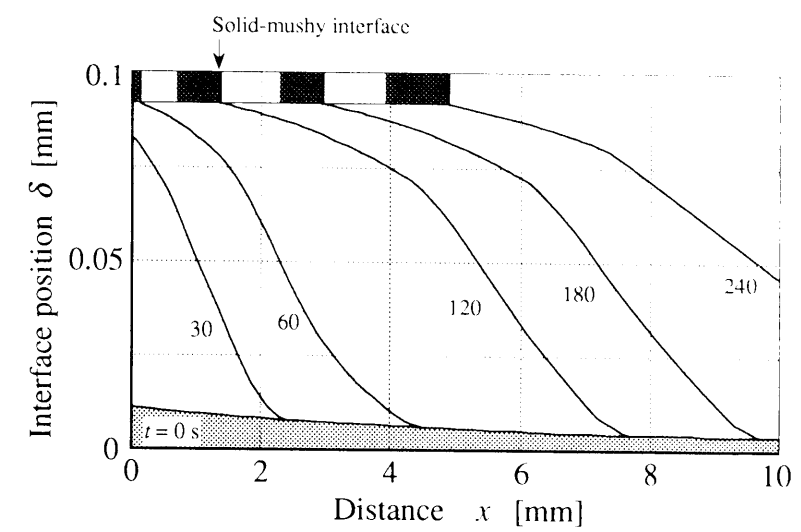


(a) 温度場の経時変化

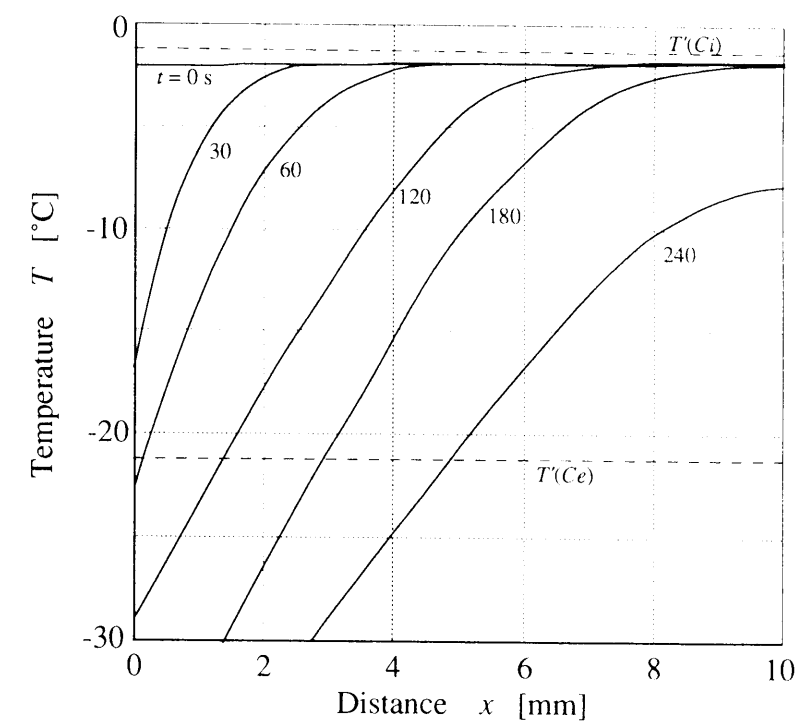


(b) 凝固界面先端位置の経時変化

図6.10 解析結果 (全域過冷, $C_i = 2\text{wt}\%$)

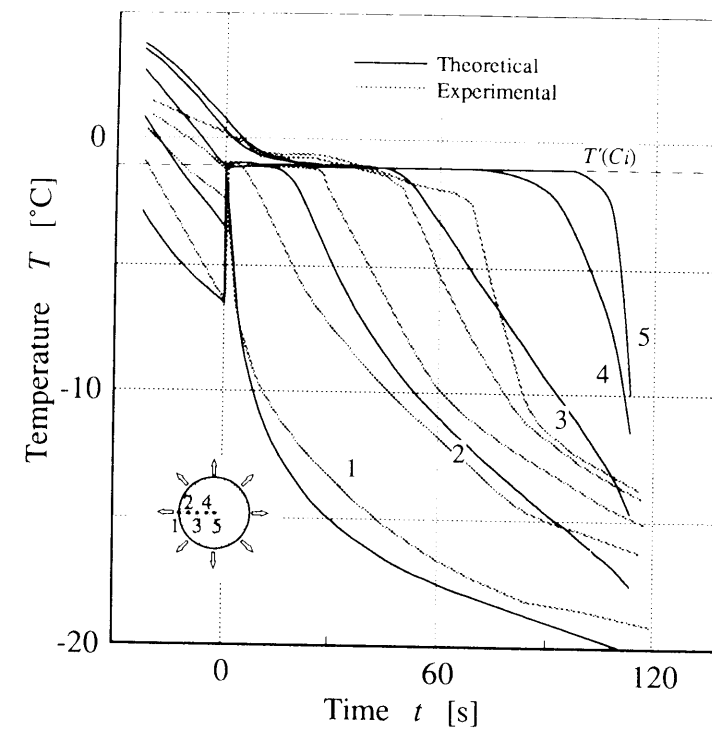


(a) 凝固界面の経時変化

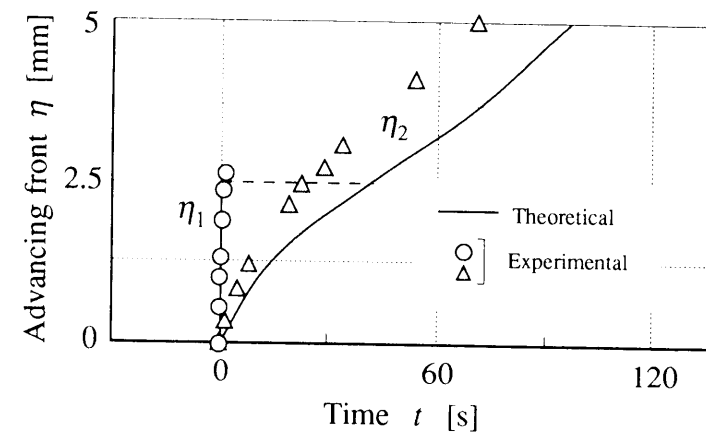


(b) 温度分布の経時変化

図6.11 解析結果 (全域過冷, $C_i = 2\text{wt}\%$)

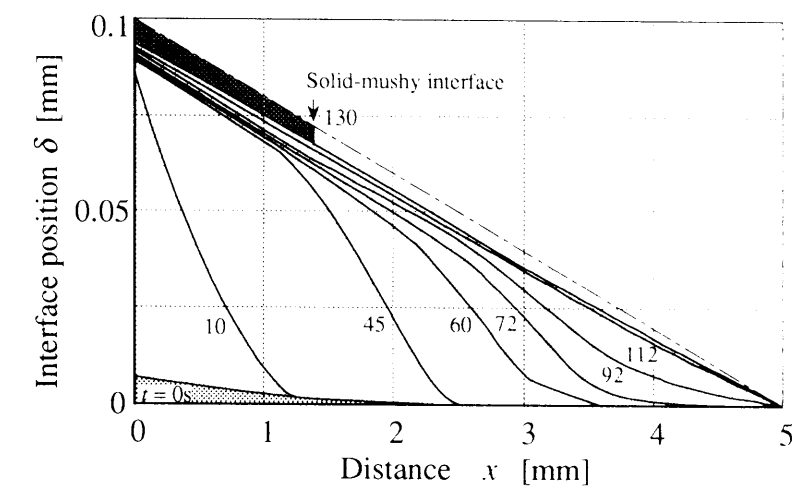


(a) 温度場の経時変化

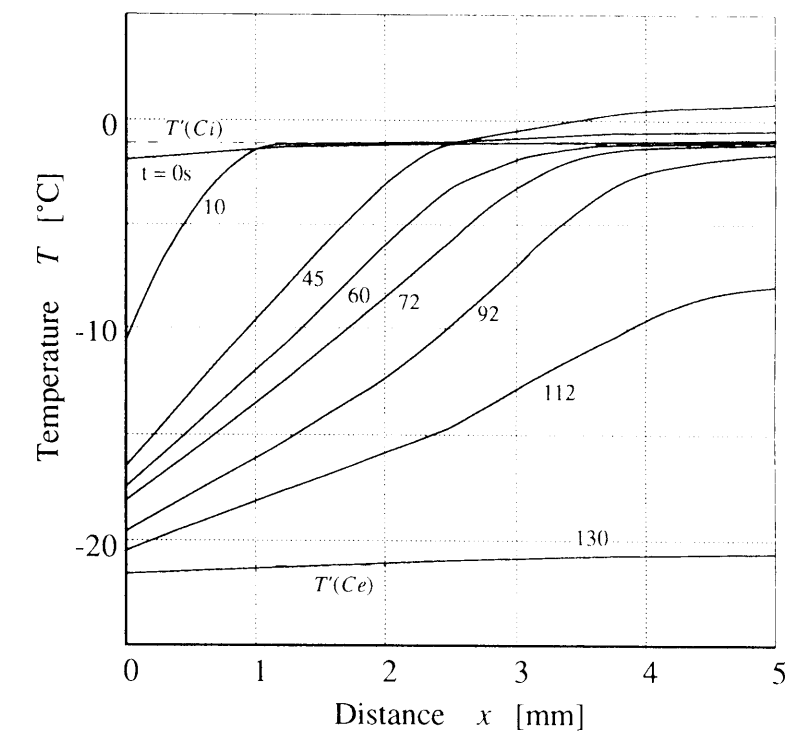


(b) 凝固界面先端位置の経時変化

図6.12 解析結果（部分過冷， $C_i = 2\text{wt}\%$ ）

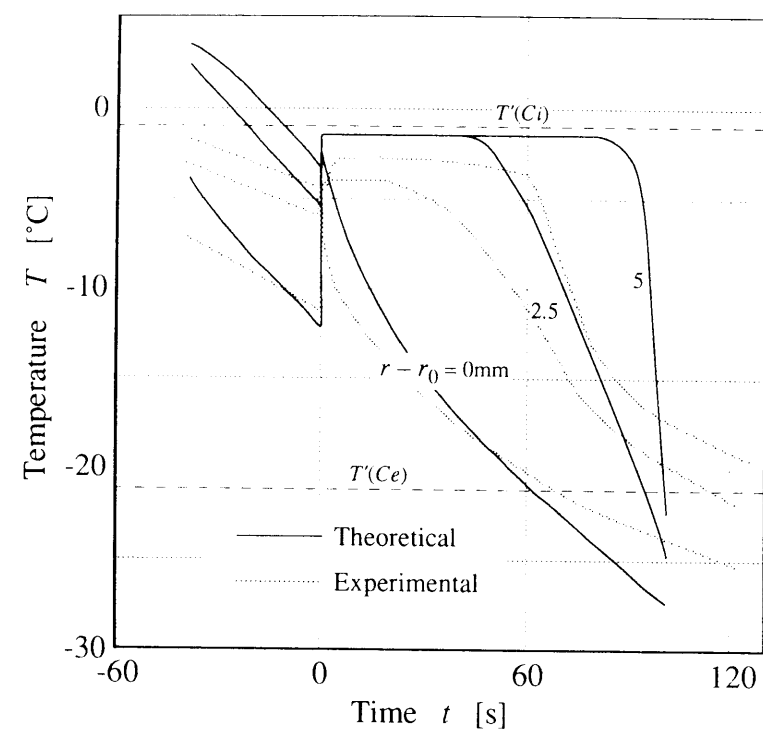


(a) 凝固界面位置の経時変化

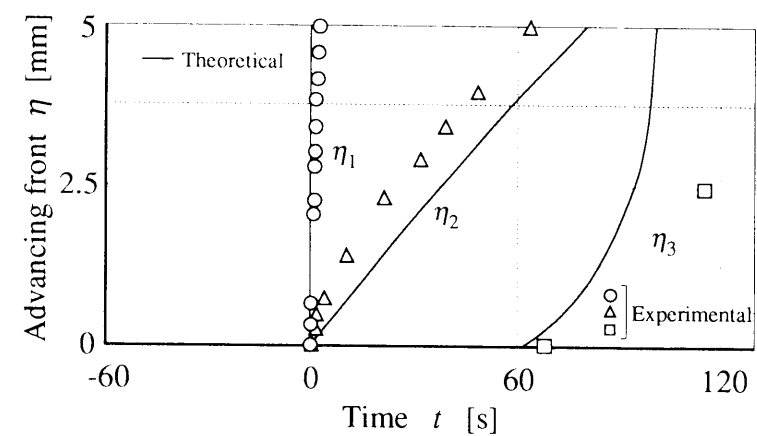


(b) 温度分布の経時変化

図6.13 解析結果（部分過冷 $C_i = 2\text{wt}\%$ ）

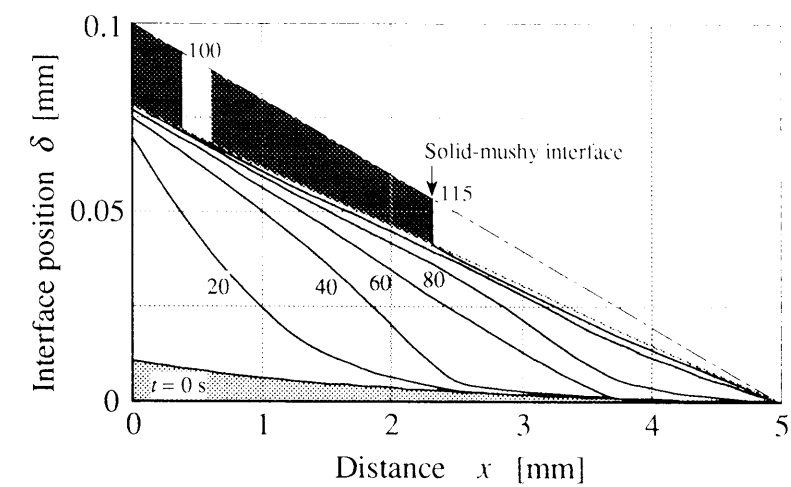


(a) 温度場の経時変化

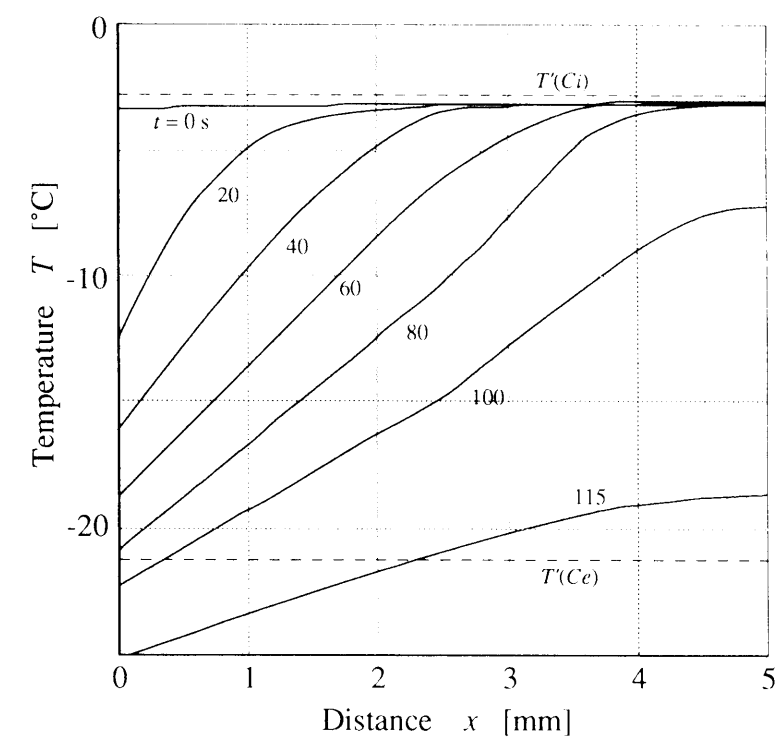


(b) 凝固界面先端位置の経時変化

図6.14 解析結果（全域過冷, $C_i = 2\text{wt}\%$ ）



(a) 凝固界面位置の経時変化



(b) 温度分布の経時変化

図6.15 解析結果（全域過冷, $C_i = 5\text{wt}\%$ ）

6.4 結晶成長と伝熱支配の凝固

非一様な過冷却場での複数の結晶成長の理論，ならびに結晶の肥大化とともに結晶間に残存する過冷却が解消される緩和過程の理論を展開する．なお，結晶間の熱・物質移動を伴う1st stageの結晶の自由成長，および2nd stageの緩和の過程は，これまでにない新たな問題として提起される．

6.4.1 モデル化と解析

(1) 結晶の自由成長

第3章および第4章において，非一様な過冷却場における結晶の成長速度に対しても，一様な過冷却場における単体結晶の成長に対する理論を概ね適用可能であることが明らかとなった．図6.16は，これまでLiptonらが用いている結晶成長のモデル⁽⁶⁻³⁾であり，成長の駆動力となる全過冷度 ΔT は熱的過冷 ΔT_r ，組成的過冷 ΔT_c ，および先端の曲率による過冷 ΔT_R の和で与えられ，これと結晶（先端）表面での局所平衡の条件式 $[T^*=T'(C^*)-\Delta T_R]$ とにより， ΔT と先端曲率半径 R および速度 V の関係式が求められる．さらに，先端形状を決定するための条件式を導入することにより，任意の ΔT に対する V と R が求まる．

次に，一次元凝固において非一様場を結晶が配列成長する場合の物理モデルと座標系を図6.17に示す．結晶先端の z 方向の成長は上述のように局所の過冷度 ΔT_z に従うものとすれば，単体理論の適用が可能となる． r 方向の成長は比較的狭い結晶間隙部に残存する熱的過冷を駆動力とし，その解消により決定されるものとする．同図において， $T_l(z)$ は初期条件としての過冷却状態を， $T_l(z, t)$ ， $T_l(r, t)$ ，および $T'_l(r, t)$ は，各々結晶中心軸上（ z 方向）， r 方向の再熱温度，および r 方向の濃度に対する平衡温度を示す．さらに，自由成長する結晶（薄い陰部）における $\delta(z, t)$ と $\delta_c(z, t)$ は，結晶の界面位置と濃度境界層位置を示し， r 方向の温度場が平坦化 $[T^*(z)]$ ，即ち，結晶間での熱的過冷却が解消された状態が自由成長終了時（濃い陰部）を示す．結晶成長のモデル化と解析に際して設けた主な仮定は，以下のとおりである．

- 1) 2次以上の高次のアームは考えない．
- 2) 界面形状は結晶先端半径の1/2を焦点距離とする放物線に従う．
- 3) 結晶は，等間隔で壁面に対して垂直である．

4) 局所平衡の関係が成立する．

5) 壁面冷却は考えない．

6) 結晶中の温度拡散は液相に比して十分速く，一様かつ界面温度に等しい．

7) 結晶間隙における熱・物質移動は r 方向に一次的である．

8) 対流の影響は無視する．

9) 物性値は温度によらず一定である．

z 方向の結晶成長に対する質量およびエネルギーバランス式とそれらの境界条件は表6.4のように与えられる．以上の式と先端安定性条件式(6-48)⁽⁶⁻⁷⁾により， V と R は式(6-49)，(6-50)から求められる．

次に， r 方向の質量およびエネルギーバランス式とそれらの境界条件は表6.5のように与えられる．ここで，式(6-51)は溶質量の保存，式(6-52)は凝固による溶質の排出・拡散を規定するものあり，式(6-56)はエネルギーの保存，式(6-57)は凝固潜熱の液相への移動，式(6-58)は局所平衡の条件を示す．結晶成長開始時の局所の過冷度 ΔT_z と結晶間隔 $2d$ についての実験結果を与えることにより，幅 Δz の微小要素に対して数値計算を行った．温度・濃度場ともに比較的簡便な積分法を用い，その手順は以下のとおりである．まず，式(6-49)，(6-50)により ΔT_z に対する V などが決定され， d に対して結晶間隙部に残存する過冷却場が決定される．次いで，任意の z 位置について r 方向の濃度・温度場〔各々，二次式の形の分布を式(6-51)～(6-55)，式(6-56)，(6-57)，(6-59)により導出・決定〕を，時間増分 Δt において放物線形状で仮定された凝固界面の移動量 $\Delta \delta$ に対して，局所平衡の条件式(6-18)を満足するように求める．固・液共存全域で結晶間隙部の熱的過冷が消滅するまで計算を行った．以上の計算の流れを，図6.18に示す．

次に，二次元凝固における物理モデルと座標系を図6.19に，基礎式ならびに境界条件を表6.6に示すが，一次元の場合とはほぼ同様であり，詳細は略す．

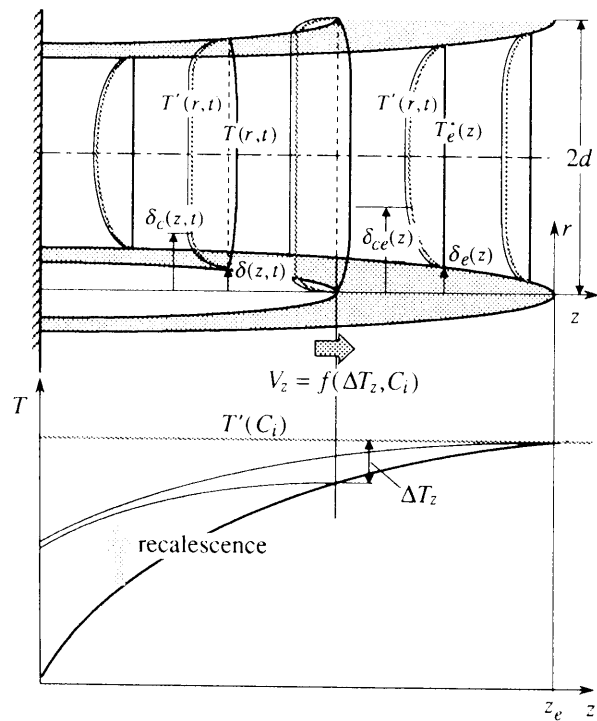


図6.17 結晶成長の二次元モデル

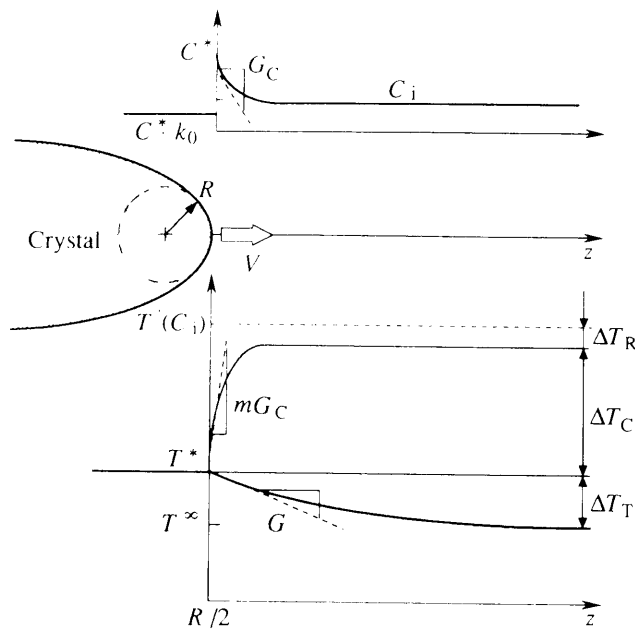


図6.16 結晶先端前方の温度・濃度場

表6.4 基礎式, および初期境界条件

	[Mass]	[Energy]
Basic eqs.	$\left\{ \nabla^2 + \frac{V}{D_l} \frac{\partial}{\partial z} \right\} C_l = 0 \dots\dots\dots (6-40)$	$\left\{ \nabla^2 + \frac{V}{\alpha_l} \frac{\partial}{\partial z} \right\} T_l = 0 \dots\dots\dots (6-44)$
b.c.	$z = \frac{R}{2} ; V(1-k_0)C_l = -D_l \frac{\partial C_l}{\partial z} \dots\dots\dots (6-41)$ $C_l = C^* \dots\dots\dots (6-42)$ $z \rightarrow \infty ; C_l = C_i \dots\dots\dots (6-43)$	$z = \frac{R}{2} ; V\rho_l L_{II} = -\lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial z} \dots\dots\dots (6-45)$ $T_l = T^* = T'(C^*) - \Delta T_R \dots\dots\dots (6-46)$ $z \rightarrow \infty ; T_l = T^\infty \dots\dots\dots (6-47)$
stability. c.	$\lambda_c = 2\pi \left(\frac{\Gamma}{mG_c - G} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (6-48)$	$\dots\dots\dots (6-48)$
solu.	$\Delta T = \frac{L_{II}}{c_p} \text{Iv}(P_r) + mC_l \left\{ 1 - \frac{1}{1-(1-k_0)\text{Iv}(P_c)} \right\} + \frac{2\Gamma}{R} \dots\dots\dots (6-49)$ $R = \frac{\Gamma/\sigma^*}{\frac{P_r L_{II}}{c_p} - \frac{P_c mC_l(1-k_0)}{1-(1-k_0)\text{Iv}(P_c)}} \dots\dots\dots (6-50)$	$\dots\dots\dots (6-49)$

表6.5 基礎式, および初期境界条件

	z-direction	
	$V_z = f(\Delta T_z, C_i)$ Eqs.(6-49),(6-50)	
Basic eqs.	r-direction [Mass] $\int_{\delta^*(t)}^{\delta(t)} 2\pi C_l(r, t) r dr = \pi [\delta^*(t)]^2 C_i \dots\dots\dots (6-51)$	[Energy] $\frac{d}{dt} \int_{\delta(t)}^{\delta^*(t)} 2\pi(\rho c_p)_l \{ T^*(t) - T_l(r, t) \} r dr = \left[2\pi\delta(t)\lambda_l \frac{dT_l}{dr} \right]_{r=\delta(t)} \dots\dots\dots (6-56)$
b.c.	$r = \delta(t) ; -D_l \frac{dC_l}{dr} = C^*(t) \frac{d\delta(t)}{dt} \dots\dots\dots (6-52)$ $C_l = C^*(t) \dots\dots\dots (6-53)$ $r = \delta^*(t) ; \frac{dC_l}{dr} = 0 \dots\dots\dots (6-54)$ $C_l = C_i \dots\dots\dots (6-55)$	$r = \delta(t) ; -\lambda_l \frac{dT_l}{dr} = \rho_l L_{II} \frac{d\delta(t)}{dt} - \frac{1}{2}(\rho c_p)_s \delta(t) \frac{dT^*(t)}{dt} \dots\dots\dots (6-57)$ $T_l = T^*(t) = T'[C^*(t)] - \frac{\Gamma}{\delta(t)} \dots\dots\dots (6-58)$ $r = d ; \frac{dT_l}{dr} = 0 \dots\dots\dots (6-59)$

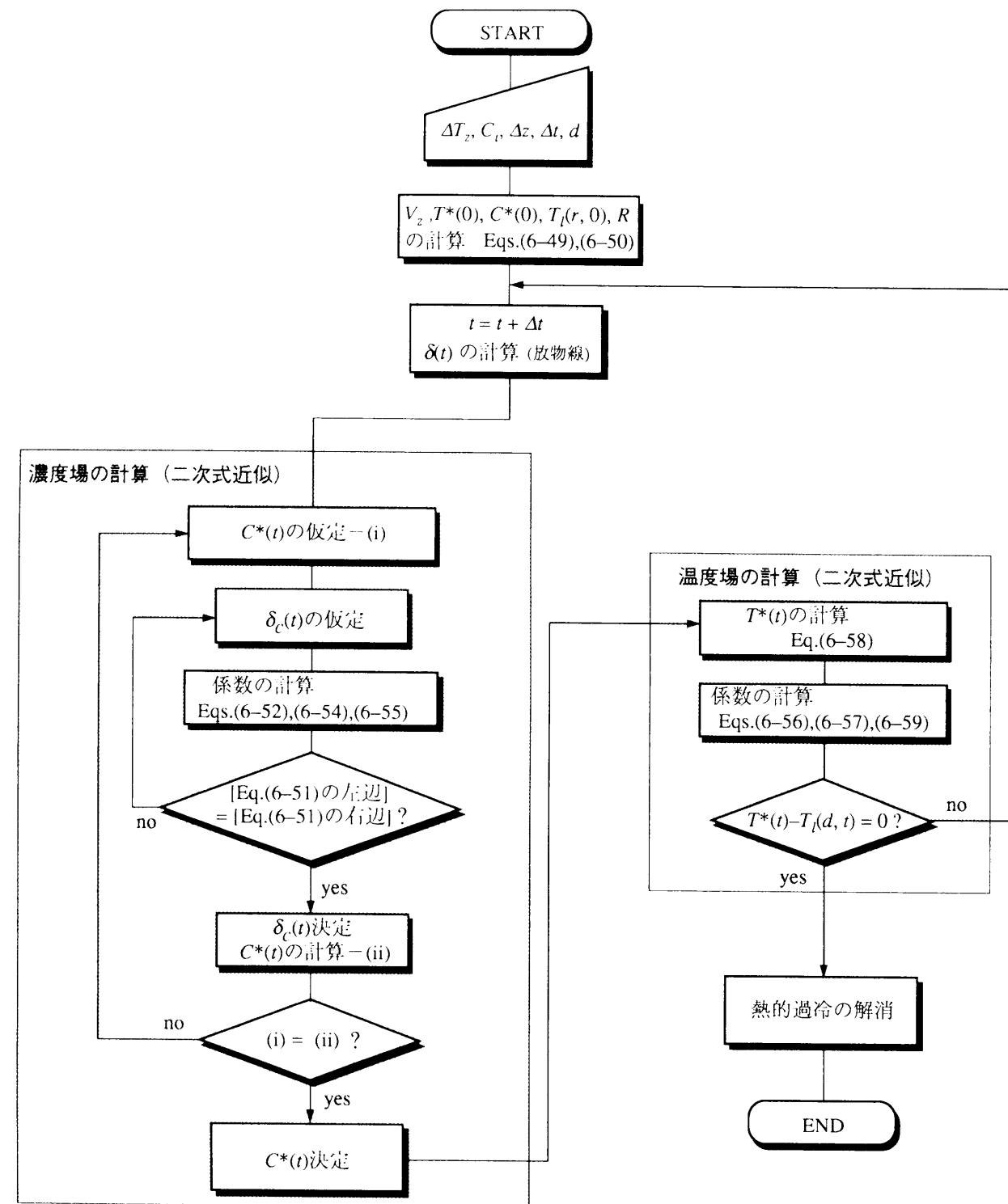


図 6.18 フローチャート

表 6.6 基礎式, および境界条件

$-r$ -direction	Eqs.(6-49), (6-50)
θ -direction	
[Mass]	$\int_{\delta_c(t)}^{\delta(t)} 2C_l(\theta, t) r \theta d(r\theta) = [\delta_c(t)]^2 C_i \quad (6-60)$ $\theta = \frac{\delta(t)}{r} ; -D_l \frac{dC_l}{r d\theta} = C^*(t) \frac{d\delta(t)}{dt}, C_l = C^*(t) \quad (6-61), (6-62)$ $\theta = \frac{\delta_c(t)}{r} ; \frac{dC_l}{r d\theta} = 0, C_l = C_i \quad (6-63), (6-64)$
[Energy]	$\frac{d}{dt} \int_{\delta_c(t)}^{\delta(t)} (\rho c_p)_l \{T^*(t) - T_l(\theta, t)\} r \theta d(r\theta) = \left[\delta(t) \lambda_l \frac{dT_l}{r d\theta} \right]_{\theta = \frac{\delta(t)}{r}} \quad (6-65)$ $\theta = \frac{\delta(t)}{r} ; -\lambda_l \frac{dT_l}{r d\theta} = \rho_l L_u \frac{d\delta(t)}{dt} - \frac{1}{2} (\rho c_p)_s \delta(t) \frac{dT^*(t)}{dt} \quad (6-66)$ $T_l = T^*(t) = T^*[C(t)] - \frac{F}{\delta(t)} \quad (6-67)$ $\theta = \frac{d}{r} ; \frac{dT_l}{r d\theta} = 0 \quad (6-68)$

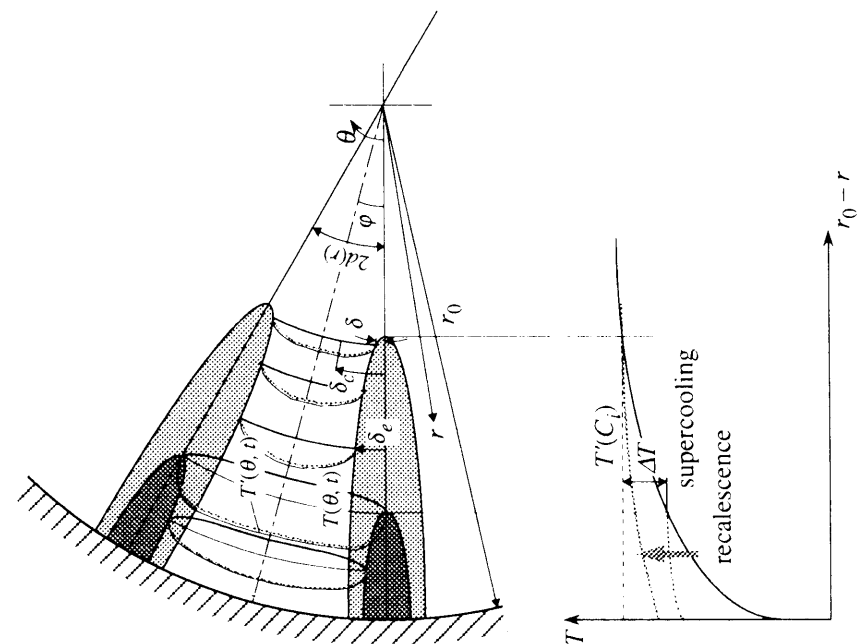


図 6.19 物理モデルと座標系 (円形セル)

(2)緩和過程

伝熱支配の2nd stageの凝固は1st stageと連成した計算が可能であるが、ここでは簡単のために1st stage終了時の結果を初期条件として用いる。このstageは複雑であり、本論文では一次元凝固のみを対象とする。

図6.20に物理モデルと座標系を示す。1st stage終了時の結晶間では、拡散係数の大きな温度場が既に一様化されているのに対して、拡散係数の小さな濃度場は結晶界面での平衡値から結晶間中央にかけて分布をもったものになる。従って、組成的な過冷却場が残存することになるが、この不安定場は壁面冷却による結晶の肥大化により溶質が排出され、濃度場が平坦化することにより徐々に解消されるとしている。モデル化と解析に際して設けた主な仮定は、以下のとおりである。

- 1) 固・液共存域の凝固は、潜熱と溶質の排出を伴い二次元的に進行する。
- 2) 熱・物質移動はそれぞれ z 方向と r 方向に拡散し一次元的であり、対流の影響は無視する。
- 3) 局所平衡の関係が成立する。
- 4) 物性値は温度と濃度によらず一定とし、mushy域の物性については、固・液相が並行に配列されるとしてその割合により決定する。

仮定(2)における温度の z 方向一次元性については、壁面および結晶先端での境界条件が z 方向に方向性をもって拘束されており、また、結晶間が非常に稠密であるために r 方向には一様であるとしている。さらに、溶質拡散の r 方向一次元性については、 z 方向の結晶界面濃度が局所平衡の条件で拘束されており、また、輸送係数の小さな拡散は移動距離の小さな r 方向にのみ支配的であるとしている。仮定(4)は、対象としている温度および濃度の範囲が比較的小さいため、それらの影響を無視し得るものとしている。

質量およびエネルギーバランス式、それらの初期および境界条件は、表6.7のように与えられる。ここで、濃度場については式(6-70)を初期条件として1st stageと同様に与えられるが、濃度境界層厚さ δ_c が結晶間中央に達した時点で式(6-69)、式(6-71)～(6-73)に置き換えられる。温度場に対して、式(6-65)は凝固による発熱項を含んだ収支式、式(6-75)は初期条件としての1st stage終了時の値であり、式(6-76)、(6-77)は、壁面および結晶先端での境界条件を規定する。幅 Δz のスラブ要素に対して、温度場については差分法を、濃度場については比較的簡便な積分法を用い数値計算を行った。その手順は

以下のとおりである。まず、第一要素について、温度〔式(6-74)〕および濃度分布〔二次式の形の分布を式(6-51)～(6-55)、あるいは式(6-69)、式(6-71)～(6-73)により導出・決定〕を、時間増分 Δt において仮想された凝固量 $\Delta\delta$ に対して求める。式(6-71)の局所平衡の条件を満足する $\Delta\delta$ が得られると、引続き次の要素に対する計算が実行され、mushy zone全域が完全に緩和するまで行った。濃度場に対する計算の流れは、図6.19に示すものと同様である。要素は50分割とし、結晶間中央の濃度と界面濃度の比が0.99を越えた時点で完全混合されるものとした。なお、完全混合化された要素においては、方程式系は温度場のみとなる。

表6.7 基礎式，および初期・境界条件

Basic eqs.	[Mass]	[Energy]
	$\frac{\delta_c < d}{\delta_c \geq d}$ $\int_{\delta_c(t)}^d 2\pi C_l(r, t) r dr = \pi d^2 C_i \quad (6-69)$	$\frac{\partial T_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial z} \right) + \rho_l L_{il} \frac{\partial f(z)}{\partial t} \quad (6-74)$ $f(z) = [\delta(z)/d]^2$
i.c.	$t = t_e; C_l(z) = C_e^*, \delta_c(z) = \delta_{ce}(z) \quad (6-70)$ $r = \delta(t); -D_l \frac{dC_l}{dr} = C^*(t) \frac{d\delta(t)}{dt} \quad (6-71)$	$t = t_e; T_m(z) = T_e^*(z), \delta(z) = \delta_e(z) \quad (6-75)$
b.c.	$C_l = C^*(t) = C^*[T^*(t)] \quad (6-72)$ $r = d; \frac{dC_l}{dr} = 0 \quad (6-73)$	$z = 0; -\lambda_m \left(\frac{\partial T_m}{\partial z} \right) = q = \text{const.} \quad (6-76)$ $z = z_e; T_m = T^*(C_i) \quad (6-77)$

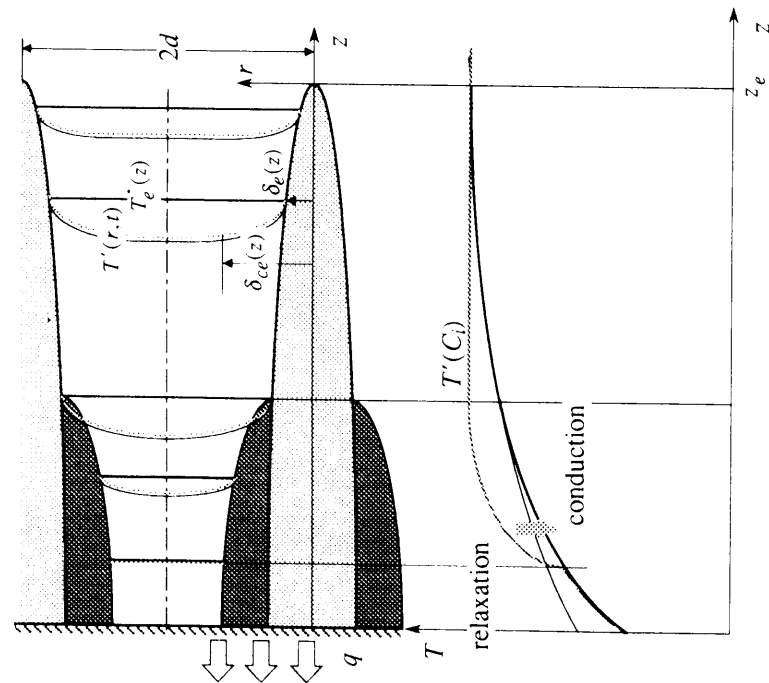


図6.20 物理モデルと座標系

6.3.2 結果と考察

(1) 結晶の自由成長

図6.21に結晶の自由成長と温度場の回復に対する計算結果の一例を示す。結晶成長が開始したときの場の温度分布，壁面での結晶間隔($d=0.2\text{mm}$)などは，初期濃度 $C_i=2\text{wt\%}$ の塩化ナトリウム水溶液の実験結果を計算の初期値として用いた。ここでのシミュレーションは， k_0 が小さく結晶（一次）間での組成的過冷が生ずるにも拘らず，二次あるいは高次のアームの成長がない偽安定を想定していることになり，その意味では実験結果との比較は参考にとどまる。壁面での核生成の開始を $t=0\text{s}$ とすると，結晶が局所の過冷度の減少に従って減速しながら比較的短時間($t=0.9\text{s}$)で過冷全域($x=3\text{mm}$)に到達し，それに伴い温度場が回復する様子が判る。濃度境界層厚さ δ_c については最終値のみを示したが，一様な温度場の回復に対して濃度場が結晶間で分布をもったものとなり，過冷場が残存していることが判る。

図6.22(a)は，初期濃度 $C_i=5\text{wt\%}$ で二次元凝固の場合に対する結果の一例を示したものであり，界面位置，再熱温度などは最終値を表す。計算条件は壁面から 3mm の領域までが部分的に非一様に過冷却されており，結晶間隔は 0.2mm としている。壁面での核生成を 0s とすると，結晶は局所の過冷度に対する速度で過冷全域に成長し，約 1.82s で1st stageが終了している。図6.22(b)に示す同様の条件のもとでの一次元の場合と比較すると，空間域縮小の効果が顕著となる領域での凝固量などは少なく，概ね妥当な結果であるといえる。図6.23は，図6.22の場合について結晶間の濃度場を示したものであるが，濃度境界層の形成と幾何形状による差異が明確に表されているのが判る。

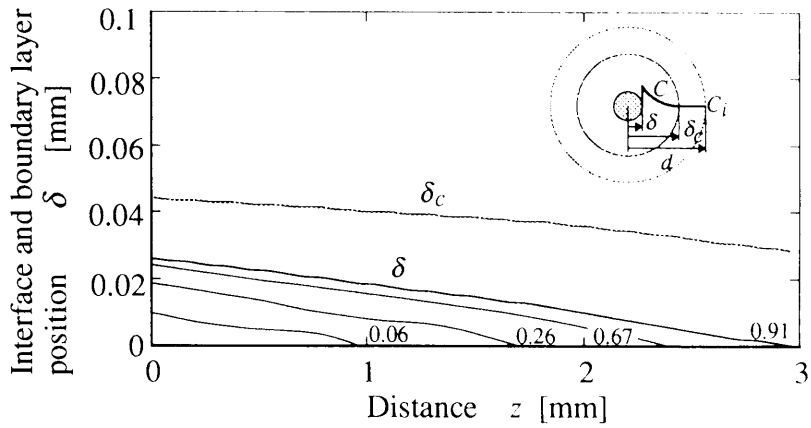
(2) 緩和過程

図6.24は，図6.21の結果を初期条件として緩和の過程を計算した結果である。結晶の肥大化が温度場の降下を伴いながら壁面から先端部にかけて進展しており，ここでの緩和過程は壁面冷却に支配された固・液共存域の成熟であることが理解される。なお，2nd stageの緩和が計算では 60s 要しているのに対して，実験の方では約 20s で準定常的な熱伝導が再開されている。この両者の差異については，二次あるいは三次アームの形成による不安定場の解消を抑制したために他ならない。即ち，ここでのシミュレーションは， k_0 が小さく結晶（一次）間での組成的過冷が生ずるにも拘らず，二

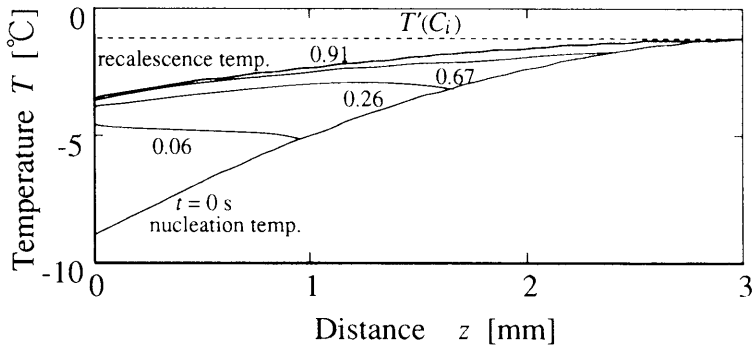
次あるいは高次のアームの成長がない偽安定を想定していることになり，その意味では実験結果との比較は参考にとどまる．

図6.25は，初期濃度 $C_i=5\text{wt\%}$ の場合の結晶の肥大化，濃度および温度分布の経時変化に対する解析結果を示したものである．まず，結晶は1st stageの状態から時間の経過とともに根元から肥大化し，結晶先端部まで順次に進行して収束する．次に濃度は，凝固の進行に伴い界面および結晶間中央の値が増加，さらにはその分布が平坦化する完全混合へと移行していることが判り，以上のことは壁面近傍ほど急激である．即ち，このstageでの凝固は壁面冷却が支配的であり，しかも方向性をもって進行していることがよく判ると言える．

以上，過冷場での結晶の自由成長，ならびに固・液共存域の完全混合化としての緩和過程の理論解析が展開され，図6.17と図6.20に提示した一連の凝固モデルの妥当性が概ね示された．

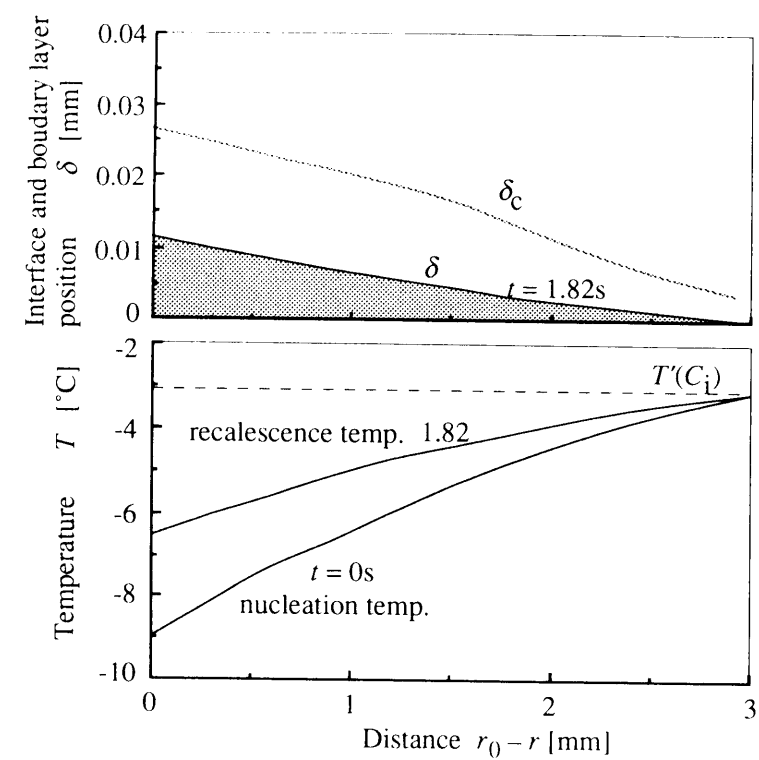


(a) 界面位置の変化と濃度境界層

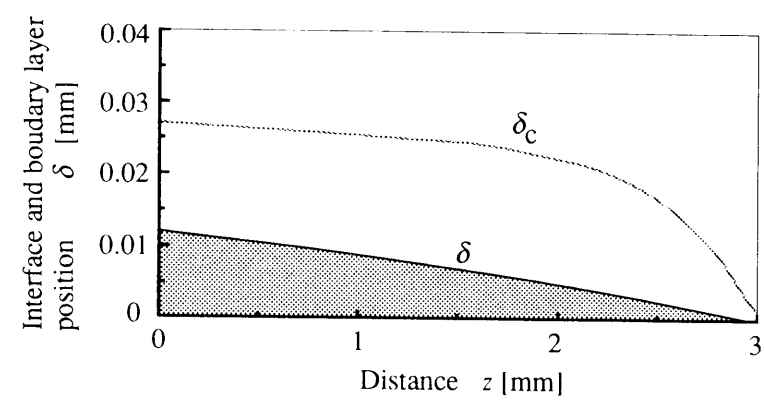


(b) 温度分布の経時変化

図6.21 解析結果 ($C_i = 2\text{wt\%}$)

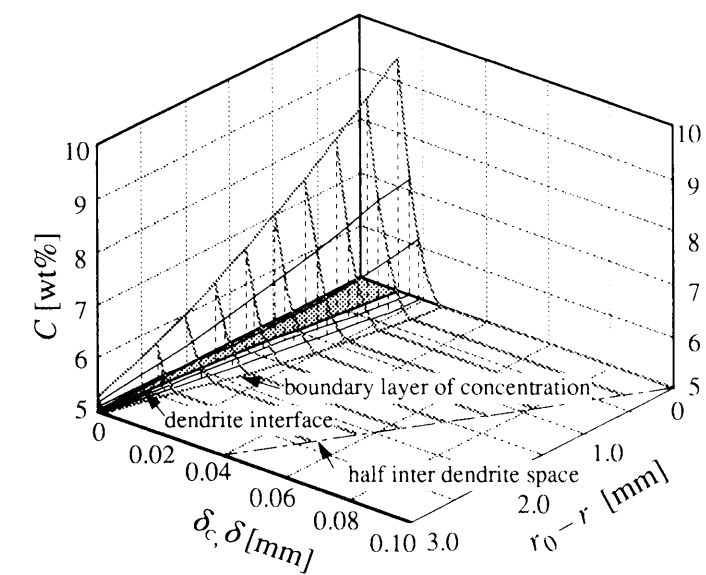


(a) 円形セル

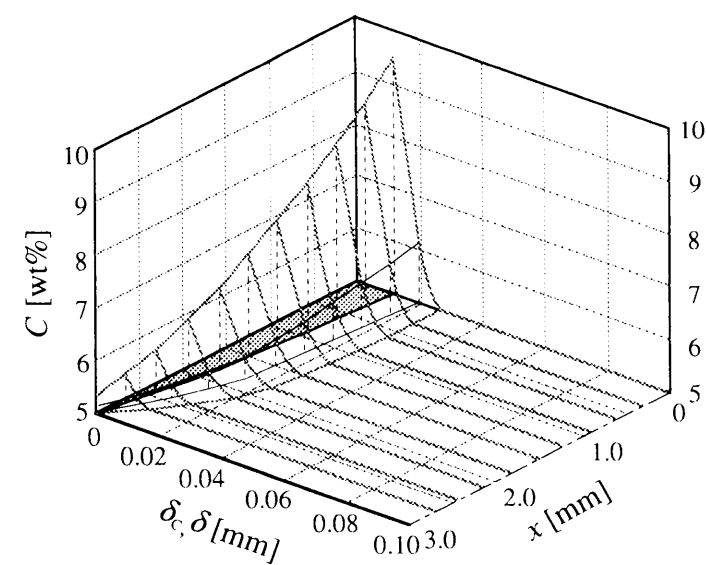


(b) 矩形セル

図6.22 解析結果 ($C_i = 5\text{wt}\%$)

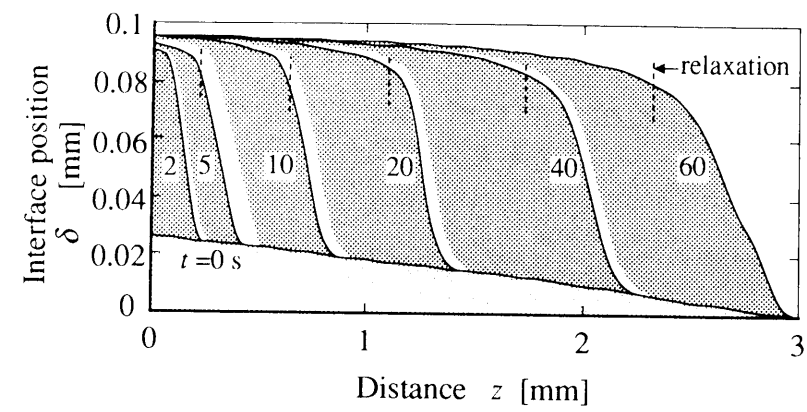


(a) 円形セル

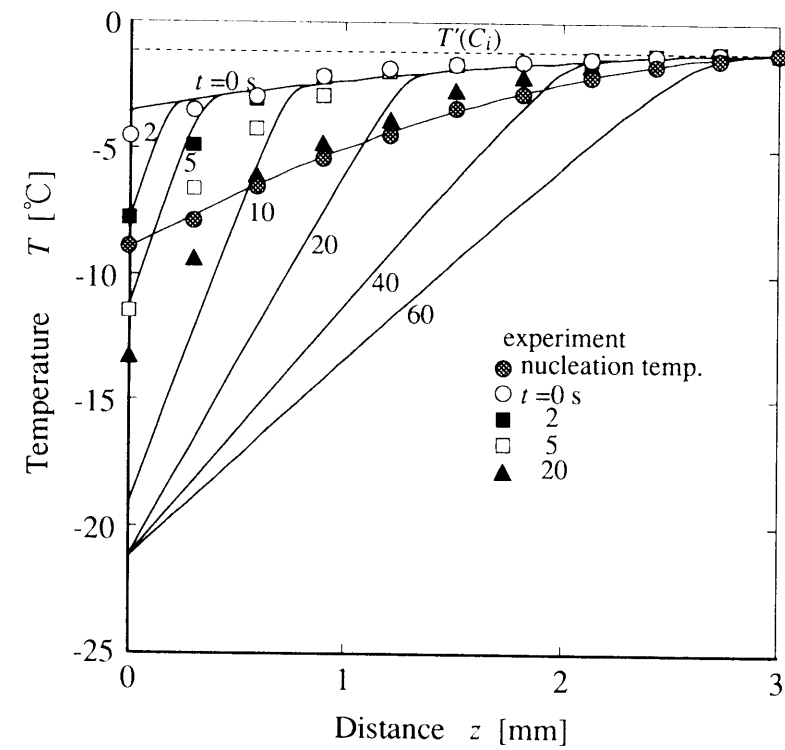


(b) 矩形セル

図6.23 解析結果 (結晶間濃度場, $C_i = 5\text{wt}\%$)



(a) 凝固界面位置の経時変化



(b) 温度分布の経時変化

図6.24 解析結果 ($C_i = 2\text{wt}\%$)

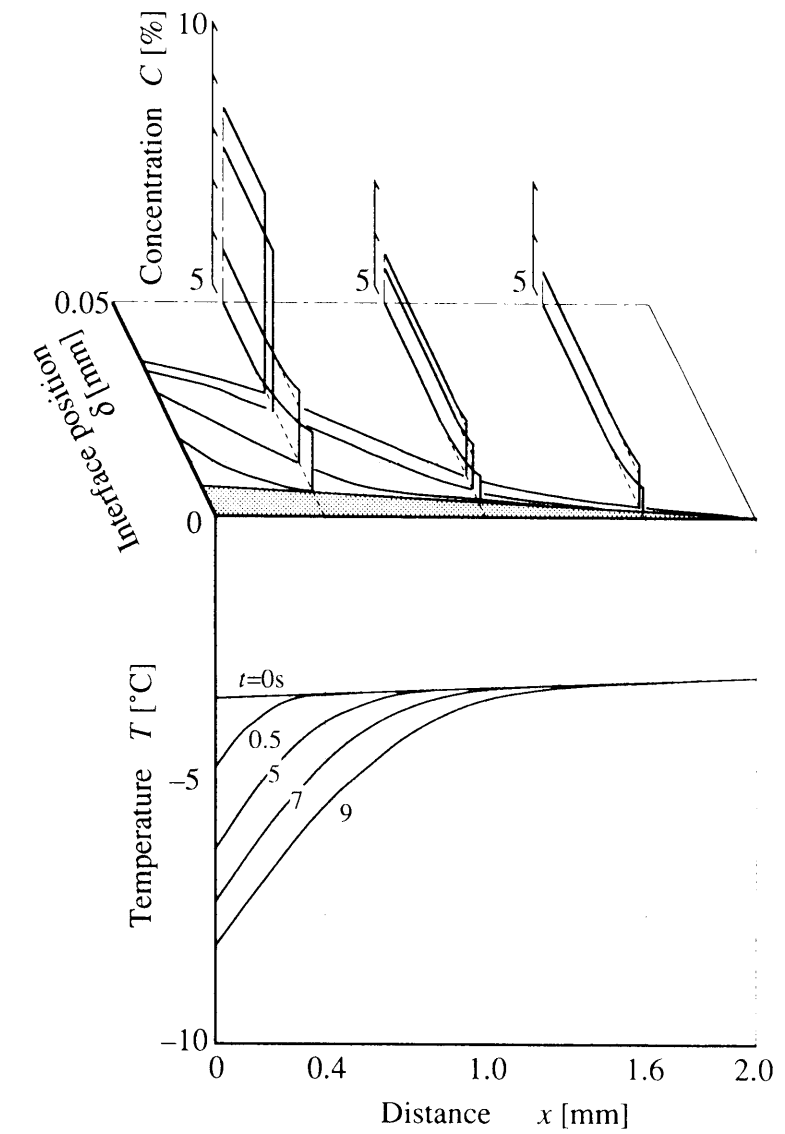


図6.25 解析結果 ($C_i = 5\text{wt}\%$)

6.5 結 言

壁面近傍の一部あるいは全域が非一様に過冷却された複合成分融液の一次元および二次元凝固に対して，比較的簡単な伝熱モデル，さらには複数の結晶成長に理論を拡張した凝固モデルを提示し，理論解析と一部の実験結果との比較を行い，以下の結論を得た．

(1)非一様な過冷却場で発現されるマイクロ性について議論され，マイクロ・マクロ連結の問題点が整理された．

(2)過冷却場での断熱的な結晶成長により熱力学的な不安定場が解消され，その後の壁面冷却による温度降下に伴って凝固が進行する過程に対して，伝熱モデルが提示された．

(3)提示された凝固モデルによる理論解析と実験結果との比較により，モデルの妥当性が概ね示された．

(4)過冷却場において複数の結晶が成長する過程，ならびにその後の結晶の肥大化とともに結晶間に残存する熱力学的な不安定場が解消される緩和の過程に対して凝固モデルが提示された．

(5)提示された凝固モデルのもとで理論解析を行い，モデルの妥当性が概ね示された．

なお，ここで提示されたモデルは，過冷却場での結晶のマイクロ形態を始め多くの点で単純化したものである．より一般化したモデルによるマイクロ伝熱の展開が望まれる．

第 7 章 結 論

本研究は、過冷却状態からの凝固を伴う伝熱が凝固問題におけるミクロ・マクロ連成の基本であるとの観点に立ち、従来からの材料製造に見られる中速凝固を対象に、熱力学的に不安定な過冷却場が凝固によって解消され安定系へと移行する過程、ならびにその複雑な過程の結果としてのミクロ組織の形成を速度論的に追究したものである。さらに、過冷却と壁面冷却によるミクロ組織とマクロ形状の同時固定の可能性を追求したものである。

本論文の結論は、各章で述べられた結果の要約として以下のようにまとめられる。

第1章「緒論」では、本研究の背景と工学的意義が述べられ、次いで、過冷却を伴う凝固問題に関する従来の研究を概観するとともに、本論文の目的が明らかにされた。

第2章「過冷却凝固における伝熱と組織形成」では、過冷却を伴う凝固の速度論的な取り扱いの基礎として、核生成、結晶成長、およびマクロな伝熱過程について示され、本論文での検討事項などが整理された。次に、凝固による材料製造が冷却による凝固の速さにより三段階に分類され、それぞれが材料内の伝熱との関連づけのもとで概観された。さらに、過冷却状態により発現されるミクロ性について議論され、凝固によるミクロとマクロの同時固定の可能性が示された。

第3章「過冷却融液の一次元凝固」では、過冷却を伴う凝固の挙動や機構についての基礎的な知見を得るために、非一様に過冷却された状態からの複合成分融液の一次元凝固が実験的に追究された。具体的には、過冷却の範囲や分布の状態を変化させた場合の凝固の全容が、凝固の様相や場の経時変化として明らかにされた。さらに、結晶の自由成長のミクロ挙動として、結晶の成長速度や数密度の変化が、過冷却場や試料濃度などとの関連づけのもとで明らかにされた。以上により、凝固の過程が、結晶の形態および場の温度と平衡温度の変化として特徴的な三つのstageに分類され示されるとともに、対象融液の平衡分配係数の大きさにより三つの場合が提示された。そして、過冷却の全域への拡大による組織制御の可能性が示された。

第4章「過冷却融液の二次元凝固」では、一次元問題から二次元問題へと発展させ、より一般性のある凝固伝熱を展開すべく、材料製造において最も基本的な形状の一つである円形のセルを用いた凝固実験が行われた。具体的には、セル内の溶液が壁面冷却され、過冷却された状態から開始される凝固実験が行われ、過冷却の範囲、核生成

の位置を変化させた場合凝固の全容が、凝固の様相や場の経時変化として明らかにされた。さらに、結晶の自由成長の速度が過冷却場などとの関連づけのもとで示され、結晶の数密度の変化が過冷却場やセルの幾何形状の影響を含めて追究された。以上を受けて、前章と同様に、凝固の過程が結晶の形態と場の温度と平衡温度の分布の変化として示された。

第5章「過冷却を伴う合金融液の凝固」では、溶液に対する第3章および第4章の結果を踏まえて合金系を供試した凝固実験を行い、過冷却凝固に対してさらに一般性をもった凝固伝熱が展開された。まず、比較的マクロな観察により、凝固の過程や結晶の自由成長の挙動などが、水溶液の場合との比較のもとで明らかにされ、次いで、ミクロな組織観察や成分分析により、ミクロな結晶形態の変化や組成の分布などが明らかにされ、その発現の機構が定性的に議論された。

第6章「過冷却を伴う融液凝固の速度論」では、実験的に得られた知見をもとに、単なる移動境界問題としてではなく、凝固層の組成・構造にまで立ち入ったミクロ伝熱論が展開され、過冷却を伴う凝固伝熱の新しい取り扱いが提示された。まず、非一様な過冷却場で発現されるミクロ性が議論され、ミクロ・マクロ連結の問題点がサーベイされ、本論文での取り扱いの概要が示された。次いで、過冷却場での断熱的な結晶成長により過冷却場が解消され、その後の壁面冷却による温度降下に伴って凝固が進行する過程に対して伝熱モデルが提示され、得られた解析結果と実験との比較を行い、モデルの妥当性が示された。さらに、過冷却場において複数の結晶が成長する過程、ならびにその後の結晶の肥大化とともに結晶間に残存する過冷却場が解消される緩和の過程に対して凝固モデルが提示され、得られた解析結果と一部の実験との比較によりモデルの妥当性が示された。

以上の本研究の成果は、各章の結言に述べられた通りであり、過冷却を伴う融液凝固におけるミクロ・マクロ連成の速度論が確立されるとともに、過冷却と壁面冷却によるミクロ・マクロ同時固定のための基礎的な工学知見が提示されたものである。

なお、本研究で確立されたミクロ・マクロ連成の速度論は、過冷却場での結晶のミクロ形態をはじめ多くの点で簡略化したものである。より一般化した凝固モデルによるミクロ伝熱論の展開が望まれる。

参考文献

第1章

(1-1) Tamman,G., Z. Metalk. , 21(1929), 277
(1-2) Genders,G., J. Inst. Metals, 35(1926), 259
(1-3) Carslaw,H.S. and Jaeger,J.C., Conduction of Heat in Solids(1957), Oxford Univ. Press
(1-4) Volmer,M. and Weber,A., Z. Phys. Chem., 119(1925), 277
(1-5) Becker,R. and Döring,W., Ann. Phys. Rev., 24(1935), 719
(1-6) Turnbull,D. and Fisher,J.C., J. Chem. Phys., 17(1949), 71
(1-7) Turnbull,D., J. Appl. Phys., 21(1950), 1022
(1-8) Perepezko,J.H., Rapid Solidification Processing, Principles and Technology, II(1980), Claitor's Pub., 56
(1-9) 新宮ほか, 軽金属, 31(1981), 491
(1-10) 西尾, 伝熱研究, 30-119(1991), 8
(1-11) Mullins,W.W. and Sekerka,R.F., J. Appl. Phys., 35(12964), 444
(1-12) Ivanstov,G.P., Dokl. Akad. Nauk. USSR, 58(1947), 567
(1-13) Temkin,D.E., Dokl. Akad. Nauk. USSR, 132(1960), 1307
(1-14) Trivedi,R., Acta Metall., 18(1970), 287
(1-15) Holzmann,E.G., J. Appl. Phys., 41(1970), 1460
(1-16) Langer,J.S. and Müller-Krumbhaar,H., J. Cryst. Growth, 42(1977), 11
(1-17) Haung,S.C. and Glicksman.M.E., Acta Metall., 29(1981), 701
(1-18) Bolling,G.F. and Tiller,W.A., J. Appl. Phys., 32(1961), 2587
(1-19) Trivedi,R. and Tiller,W.A., Acta Metall., 26(1978), 671
(1-20) Lipton,J., Glicksman.M.E. and Kurz,W., Mater. Sci. Eng., 65(1984), 57
(1-21) Burden,M.H. and Hunt,J.D., J. Cryst. Growth, 22(1974), 109
(1-22) Kurz,W. and Fisher,J.D., Acta Metall., 29(1981), 11
(1-23) Trivedi,R., J. Cryst. Growth, 49(1980), 219
(1-24) Miyata,Y. and Suzuki,T., Met. Trans. A, 16A(1985), 1807
(1-25) Müller-Krumbhaar,H. and Langer,J.S., Acta Metall., 29(1981), 145

- (1-26) Van der Eerden,J.P. and Müller-Krumbhaar,H., Acta Metall., 34(1986), 839
- (1-27) Haung,S.C. and Glicksman.M.E., Acta Metall., 29(1981), 717
- (1-28) Hunt,J.D., Solidification and Casting of Metals(1979), The Metal Society
- (1-29) Sombounsuk,K., Mason,J.T., and Trivedi.R., Met. Trans. A, 15A(1984), 967
- (1-30) Trivedi.R., Met. Trans. A, 15A(1984), 977
- (1-31) Stefan,J., Ann. Phys. Chem. N. F., 42(1891), 269
- (1-32) Schwarz,C., Arch. Eisenhüttenweisen, 5(1931), 139
- (1-33) Ames, W.F., Nonlinear Partial Differential Equations in Engineering(1965), Academic Press
- (1-34) Riley,D. et al., Int. J. Heat Mass Transf., 17-12(1974), 1507
- (1-35) Goodman,T,R., Trans. ASME, J. Heat Transf., 80-2(1958), 335
- (1-36) 大中, 日本金属学会会報, 22-9(1983), 802
- (1-37) Murray,W.D. and Landis,F., Trans. ASME, J. Heat Transf., 81-2(1959), 106
- (1-38) Crank,J. and Crowley,A.B., Int. J. Heat Mass Transf., 21(1978), 393
- (1-39) Saitoh,T., Trans. ASME, J. Heat Transf., 100(1978), 294
- (1-40) Cho,S.H. and Sunderland,J.E., Trans. ASME, J. Heat Transf., 91(1969), 421
- (1-41) Tien,R.H. and Geiger,G.E., Trans. ASME, J. Heat Transf., 90(1968), 27
- (1-42) Pfann,W.G., Trans. AIME, 135(1952), 85
- (1-43) 林ほか, 冷凍, 54(1979), 575
- (1-44) Grange,B.W. et al., J. Heat Mass Transf., 19(1795), 373
- (1-45) 新宮ほか, 日本金属学会誌, 42(1978), 172
- (1-46) Szekely,J. and Jassal,A.S., Met. Trans., 9B(1978), 389
- (1-47) 斎藤ほか, 日本機械学会論文集, 47-420B(1981), 1586

第 2 章

- (2-1) Cohen,M. et al., Papid Solidification Processing, Principles and Technology, II(1980), Claitor's Pub., 1
- (2-2) 中江, 凝固工学(1987), アグネ
- (2-3) Ivanstov,G.P., 1-12

- (2-4) 宮田, 鈴木, 日本金属学会会報, 27-7(1988), 540
- (2-5) Carslaw,H.S. et al., 1-3
- (2-6) Hayashi,Y., Freezing and Melting Heat Transfer in Engineering(1990), Hemisphere Pub. Co.
- (2-7) 大中, コンピュータ伝熱・凝固解析入門(1985), 丸善
- (2-8) 林, 日本機械学会第6回熱工学シンポジウム講演論文集, 930-41(1993), 9

第 3 章

- (3-1) 林, 2-8
- (3-2) Chopra,M.A., Glicksman,M.E., and Singh, N.B., Met. Trans. A, 19A(1988), 3087
- (3-3) Lipton,J., et al., 1-20

第 4 章

- (4-1) Franks,F., 村勢ほか訳, 低温の生物物理と生化学(1989), 北海道大学図書刊行会
- (4-2) Lipton,J., et al., 1-20

第 5 章

- (5-1) 横山, 図解合金状態図読本(1988), オーム社
- (5-2) 手塚ほか, 軽金属, 34-5(1984)
- (5-3) Lipton,J., Kurz,W. and Trivedi.R., Acta Metall., 35(1987), 957

第 6 章

- (6-1) 竹下, 日本金属学会誌, 47(1983), 647
- (6-2) Miyata,Y. et al., 1-24
- (6-3) Lipton,J., et al., 1-20
- (6-4) Langer,J.S., et al., 1-16
- (6-5) Kobayashi,R., Physica, D63(1993), 410
- (6-6) Murray,W.D. et al., 1-37
- (6-7) Kurz,W. et al., 1-22

謝 辞

本研究をまとめるにあたり，金沢大学教授 林 勇二郎先生には懇切なご指導とご鞭撻を頂きましたことを感謝し，厚くお礼申し上げます．金沢大学教授 滝本 昭先生には有益なご助言とご指導を頂き，ここに深甚なる感謝の意を表します．

また，本論文を提出するにあたり，ご多忙中にもかかわらず有意義なご教示とご校閲を賜りました金沢大学教授 療師 信彦先生，同 森 茂先生，ならびに東京大学教授 棚澤 一郎先生に厚くお礼申し上げます．

本研究の遂行にあたり，多くの方のご支援を頂きました．多方面からご助言とご支援を頂きました金沢大学助手 多田幸生先生，同技官 山口邦彦氏，ならびに富山商船高等専門学校助手 義岡秀晃先生に厚くお礼申し上げます．また，研究の実施に多大なご協力を頂いた当時の金沢大学大学院生 清水伸昭氏，高森淳氏，酒井哲生氏，金沢大学大学院生 吉田誠氏，ならびに金沢大学熱移動研究室の卒研究生，明石工業高等専門学校の卒研究生の諸氏に心から感謝いたします．

最後に，本研究遂行中に金沢大学への内地留学の機会を与えて下さいました明石工業高等専門学校の教職員の皆様に感謝の意を表します．なお，同校に奉職して以来，多方面からのご助言とご支援を頂きました同校の機械工学科の諸先生方には，重ねて厚くお礼申し上げます．

